



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Przenikalność elektryczna i magnetyczna wolframianów kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich

Author: Zenon Kukuła

Citation style: Kukuła Zenon. (2013). Przenikalność elektryczna i magnetyczna wolframianów kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
Zakład Fizyki Krysztalów

Rozprawa doktorska
mgr Zenon Kukuła

**Przenikalność elektryczna i magnetyczna
wolframianów kadmu, kobaltu, manganu, miedzi
i metali ziem rzadkich**

Promotor:
prof. dr hab. inż. Tadeusz Groń

Katowice 2013

Serdecznie dziękuję Panu Promotorowi
prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Groniowi za wskazanie
interesującego i ważnego tematu rozprawy doktorskiej,
cenne rady i wskazówki, życzliwość i cierpliwość
oraz pomoc w opracowaniu niniejszej pracy.

Serdecznie dziękuję Pani
dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz za syntezę próbek
oraz Panom
dr hab. prof. UŚ H. Dudzie, dr S. Pawlusowi, dr S. Mazurowi,
dr T. Mydlarzowi i prof. dr hab. S.M. Kaczmarkowi za
współpracę przy pomiarach elektrycznych i magnetycznych.

*Rozprawę doktorską dedykuję
rodzicom*

Spis treści

1. Wstęp.....	3
2. Właściwości magnetyczne i dielektryczne ciał stałych	6
2.1. Rodzaje uporządkowania magnetycznego w ciałach stałych.	6
2.2. Przenikalność i podatność magnetyczna.....	8
2.3. Podatność niezależna od temperatury.	10
2.4. Podatność jonów ziem rzadkich.....	13
2.5 Funkcja Brillouina i Langevina.....	15
2.6. Polaryzacja i przenikalność elektryczna dielektryków.	17
3. Synteza i właściwości wolframianów.	23
3.1. Związki $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$).	23
3.2. Związki $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$).....	24
3.3. Związki $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Nd, Sm-Gd$).....	25
3.4. Związki $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$	26
3.5. Badania rentgenowskie i spektroskopowe.	27
4. Eksperyment.....	28
4.1. Pomiar oporu elektrycznego i termosiły.	28
4.2. Pomiar przenikalności dielektrycznej.	32
4.3. Pomiar podatności stałopolowej.	33
4.4. Pomiar namagnesowania w magnetometrze wibracyjnym.....	36
4.5 Badania rezonansu paramagnetycznego.	39
5. Wyniki pomiarów.....	40
5.1. Badania elektryczne.	40
5.1.1. Związki $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$).	40
5.1.2. Związki $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$).....	45
5.1.3. Związki $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$	49
5.2. Badania magnetyczne.....	53
5.2.1. Związki $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$).	53

5.2.2. Związki $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y, Nd, Sm, Gd-Er}$).....	59
5.2.3. Związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm-Gd}$).....	71
5.2.4. Związki $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$	77
5.3. Rezonans paramagnetyczny związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd, Co, Mn}$).	79
6. Dyskusja.	84
6.1. Właściwości elektryczne.	84
6.2. Właściwości magnetyczne.	85
6.2.1. Wyznaczanie czynnika Landégo.....	86
7. Podsumowanie.....	90
8. Literatura.	93
9. Spis rysunków i tabel.	98
10. Dorobek naukowy autora.	103
11. Summary.....	105

1. Wstęp.

Pierwiastki ziem rzadkich, wg IUPAC, to skand i itr ($_{21}\text{Sc}$, $_{39}\text{Y}$) oraz pierwiastki należące do rodziny lantanowców, tj. pierwiastki o liczbach atomowych od 57 do 71 ($_{57}\text{La}$ – $_{71}\text{Lu}$) [1]. Cechą charakterystyczną lantanowców jest to, że jony Ln^{3+} mają bardzo zbliżone do siebie promienie jonowe, co decyduje o dużym podobieństwie właściwości fizykochemicznych ich związków [2]. Wiele związków zawierających jony Ln^{3+} naświetlone promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu widzialnego, nadfioletu lub podczerwieni wykazują luminescencję wywołaną głównie przejściami elektronowymi f - f . Jony lantanowców, za wyjątkiem jonów o konfiguracjach f^0 (La^{3+} , Ce^{4+}) oraz f^{14} (Yb^{2+} , Lu^{3+}), wykazują silny paramagnetyzm wywołany niesparowanymi elektronami poziomu f . W jonach Ln^{n+} ($n = 2, 3$ lub 4) elektrony $4f$ są silnie ekranowane przez elektrony zewnętrznych powłok ($5s$ i $5p$) co powoduje, że ich właściwości fizykochemiczne różnią się nieznacznie. W przeciwieństwie, jony pierwiastków d -elektronowych mają silny wpływ na właściwości magnetyczne i elektryczne ich związków. Na całkowity moment magnetyczny jonów Ln^{3+} składa się zarówno wypadkowy moment spinowy, jak i wypadkowy moment orbitalny niesparowanych elektronów $4f$. Lantanowce tworzą związki, które w przeważającym stopniu wykazują charakter jonowy. Molibdeniany, wolframiany czy halogenki zawierające jony lantanowców charakteryzują się wysoką trwałością termiczną i odpornością chemiczną [2]. Znalazły one olbrzymie zastosowanie w wielu ważnych dziedzinach techniki, takich jak: optyka, elektronika, optoelektronika, ceramika oraz w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym [3].

Ostatnio szczególnym zainteresowaniem cieszą się molibdeniany oraz wolframiany metali s -elektronowych i pierwiastków ziem rzadkich, głównie itru, lantanu lub gadolinu o ogólnym wzorze $\text{MRE}(\text{XO}_4)_2$ (M – litowiec, $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$; $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) [4–6]. Związki te znalazły zastosowanie jako

matryce laserów krystalicznych. W wyniku domieszkowania jonami: Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} lub Yb^{3+} między innymi takich związków jak: $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [7], $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [8–16], $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ [17] oraz $\text{NaLa}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) [4, 18–21] otrzymano szereg tzw. laserów wzbudzanych diodą świecącą (*ang. diode pumped solid-state lasers DPSSLs*). Lasery te, emitują krótkotrwałe (rzędu nanosekund), wysokoenergetyczne impulsy świetlne i charakteryzują się wysoką sprawnością i wydajnością kwantową.

Pod koniec XX wieku rozpoczęto, na skalę przemysłową, produkcję nowej generacji diod elektroluminescencyjnych emitujących światło o różnych zakresach długości fal (*ang. light emitting diodes LEDs*) [3, 22]. Wprowadzono wówczas do masowej produkcji diody emitujące światło białe, tzw. *white light emitting diodes (WLEDs)* [23, 24]. Diody te, nazywane coraz częściej „oświetleniem następnej generacji”, wypierają skutecznie tradycyjne źródło światła białego jakim są żarówki. Diody elektroluminescencyjne charakteryzują się bardzo wysoką trwałością i niezawodnością pracy, są odporne na uszkodzenia mechaniczne, a przede wszystkim zapewniają oszczędność energii elektrycznej. Z danych literaturowych wiadomo, że stosowany dotychczas siarczek ditlenek diitru domieszkowany jonami Eu^{3+} może być z powodzeniem zastąpiony takimi materiałami luminescencyjnymi jak: molibdeniano-wolframiany sodu i metali ziem rzadkich domieszkowane jonami Eu^{3+} ($\text{NaRE}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$, gdzie $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) [23], molibdeniano-wolframiany litowców i europu(III) ($\text{MEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$, gdzie $\text{M} = \text{Li}$ lub K) [25, 26] oraz molibdeniano-wolframiany, a także molibdeniany gadolinu domieszkowane jonami Eu^{3+} , tj. $\text{Gd}_{2-y}\text{Eu}_y(\text{WO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ [27], $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ [24] oraz $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ [28].

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu podstawienia pierwiastków *d*-elektronowych oraz jonów ziem rzadkich RE^{3+} na właściwości elektryczne i magnetyczne wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$),

$\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ze szczególnym uwzględnieniem ich względnej przenikalności elektrycznej i magnetycznej.

Rozprawa doktorska składa się z części teoretycznej obejmującej rozdziały 1-2 w których opisany jest porządek magnetyczny w ciałach stałych, człony podatności magnetycznej niezależne od temperatury, podatność jonów ziem rzadkich, funkcje Brillouina i Langevina wykorzystane do oszacowania czynnika Landégo w badanych wolframianach. Rozdział kończy opis polaryzacji i przenikalności elektrycznej dielektryków.

Część doświadczalna obejmuje rozdziały 3-4. W rozdziale 3 został podany sposób syntezy związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i ich wybrane właściwości. Rozdział ten zawiera opis metod badań strukturalnych i spektroskopowych. W rozdziale 4 podano sposób pomiaru oporu elektrycznego i termosiły, przenikalności elektrycznej, podatności magnetycznej stałopolowej (dc), namagnesowania oraz rezonansu paramagnetycznego.

Rozdział 5 zawiera wyniki badań elektrycznych związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ oraz wyniki pomiarów badań magnetycznych związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$.

W rozdziale 6 została przedstawiona dyskusja właściwości elektrycznych i magnetycznych badanych wolframianów. Oszacowano wartości czynnika Landégo, wykorzystując w tym celu funkcję Brillouina, którą skorelowano ze sprzężeniem spin-orbita i właściwościami superparamagnetycznymi niektórych wolframianów.

Rozprawę doktorską kończy podsumowanie stanowiące rozdział 7, spis literatury zawierający 81 pozycji bibliograficznych, spis rysunków i tabel, dorobek naukowy autora oraz streszczenie pracy w języku angielskim.

2. Właściwości magnetyczne i dielektryczne ciał stałych

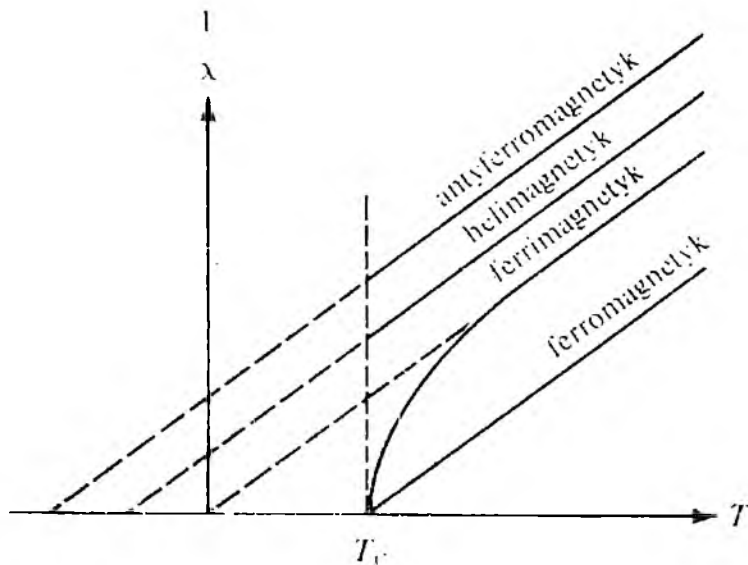
Wolframiany kadmu, kobaltu(II), manganu(II), miedzi(II) i metali ziem rzadkich w postaci polikryształów są przedmiotem rozważań niniejszej rozprawy. Związki te wykazują interesujące właściwości magnetyczne i elektryczne. Z tego też względu zasadny jest krótki opis podstawowych rodzajów uporządkowania magnetycznego, właściwości dielektrycznych i polaryzacyjnych ciał stałych pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego i elektrycznego.

2.1. Rodzaje uporządkowania magnetycznego w ciałach stałych.

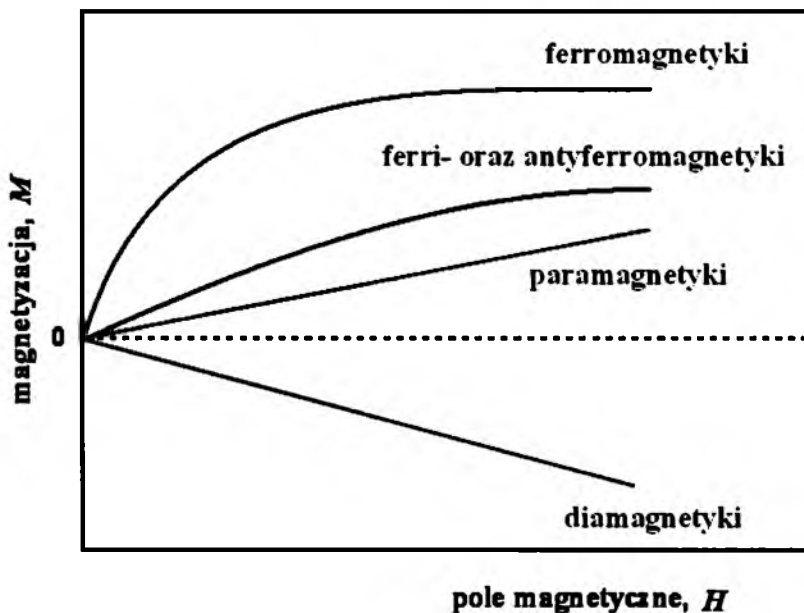
W ciałach stałych wyróżnia się pięć podstawowych typów uporządkowania magnetycznego [29]: diamagnetyzm, paramagnetyzm, ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm i ferrimagnetyzm. Z literatury przedmiotu wiadomo, że poza diamagnetyzmem pochodzącym od całkowicie zapełnionych powłok elektronowych oraz diamagnetyzmem i paramagnetyzmem pochodzącym od elektronów przewodnictwa, uporządkowanie magnetyczne pochodzi od stałych mikroskopowych momentów magnetycznych zlokalizowanych na jonach w ciele stałym [29]. Różnice we właściwościach magnetycznych ciał stałych związane są ze wzajemnym uporządkowaniem tych momentów. Oprócz pięciu podstawowych typów istnieje jeszcze dziewięć typów uporządkowania magnetycznego: metamagnetyzm, początkowy ferromagnetyzm, superparamagnetyzm, speromagnetyzm, asperomagnetyzm, helimagnetyzm, szkło spinowe, miktomagnetyzm i sperimagnetyzm [29].

W niniejszej pracy rozważania zostaną ograniczone do paramagnetyzmu, superparamagnetyzmu oraz ferrimagnetyzmu ze względu na właściwości badanych wolframianów ze szczególnym uwzględnieniem przyczynków podatności magnetycznej niezależnych od temperatury. Na rys. 1 pokazana jest

odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla antyferromagnetyka, helimagnetyka, ferrimagnetyka oraz ferromagnetyka. Powyżej temperatury Curie (T_C) wszystkie wymienione wyżej magnetyki są w stanie paramagnetycznym. Podział substancji magnetycznych w zależności od zachowania się w polu magnetycznym ilustruje rys. 2.



Rys. 1. Zależność odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi$ w funkcji temperatury T dla różnych uporządkowań magnetycznych [30].



Rys. 2. Podział substancji magnetycznych w zależności od zachowania się w polu magnetycznym.

2.2. Przenikalność i podatność magnetyczna.

Podatność magnetyczna, χ , jest to wielkość opisująca zdolność danej substancji do zmian namagnesowania M pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego H . Podatność magnetyczna dla ciała izotropowego o objętości V , masie m , gęstości właściwej $\rho = m/V$, gęstości molowej $\rho_M = n/V$, liczbie moli n , masie molowej M_M i zawierającego N momentów magnetycznych wyraża się wzorem: $\chi = M/H$. W zależności od właściwości substancji, podatność magnetyczna zmienia się znacząco. Gdy:

- $\chi < 0$ - substancja jest *diamagnetykiem*, co oznacza że pole magnetyczne jest "wypychane" z takiego ciała (maleje gęstość strumienia pola magnetycznego w porównaniu z próżnią),
- $\chi = 0$ - brak podatności, np. dla próżni,
- $\chi > 0$ - substancja jest *paramagnetykiem*, co oznacza że pole magnetyczne jest "wciągane" do takiego ciała (rośnie gęstość strumienia pola magnetycznego w porównaniu z próżnią),
- $\chi \gg 0$ - substancja jest *ferromagnetykiem*.

Podatność magnetyczna jest w systemie SI wielkością bezwymiarową. Jednak w literaturze przy zagadnieniach zajmujących się podatnością magnetyczną, nadal często stosuje się stary układ CGS, ponieważ wygodne jest stosowanie pojęć podatności w stosunku do ilości materii; wyróżnia się:

1) podatność objętościowa:

$$\chi_v = \frac{M}{H} = \frac{C_v}{T - \theta}, \quad (1)$$

jest wielkością bezwymiarową, $C_v = \frac{N\mu_{eff}^2\mu_B^2}{V3k_B}$ jest objętościową stałą

Curie mierzoną w K, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym,

$\mu_B = 9,27400899(37) \cdot 10^{-21}$ erg/Oe jest magnetonem Bohra,

$k_B = 1,380653(24) \cdot 10^{16}$ erg/K jest stałą Boltzmanna, θ jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa i człon $\frac{C_V}{T-\theta}$ jest prawem Curie-Weissa,

2) podatność masowa:

$$\chi_\sigma = \frac{M}{H\rho} = \frac{C_\sigma}{T-\theta}, \quad (2)$$

jest wielkością mierzoną w cm^3/g , a $C_\sigma = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2\mu_B^2}{m3k_B}$ jest masową stałą Curie

mierzona w $\text{K} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$,

3) podatność molowa:

$$\chi_M = \frac{M}{H\rho_M} = \frac{C_M}{T-\theta}, \quad (3)$$

jest wielkością mierzoną w cm^3/mol , a $C_M = M_M \frac{N\mu_{\text{eff}}^2\mu_B^2}{m3k_B}$ jest molową stałą

Curie mierzona w $\text{K} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$.

Dla wielu ciał anizotropowych podatność magnetyczna zależy od kierunku (jest wówczas wielkością tensorową). Znając stałą Curie ze wzorów (1) – (3) można wyliczyć magnetyczny moment efektywny:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2}} \sqrt{MC_\sigma} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2}} \sqrt{C_M} = \sqrt{8} \sqrt{C_M} = 2,8278729 \sqrt{C_M}, \quad (4)$$

gdzie $N_A = 6,02214199(47) \cdot 10^{23}/\text{mol}$ jest liczbą Avogadro.

Podatność magnetyczna związana jest z przenikalnością magnetyczną μ_r równością:

$$\mu_r = 1 + \chi_V \text{ lub } \mu_r = 1 + \rho \cdot \chi_\sigma, \quad (5)$$

gdzie ρ jest gęstością próbki w g/cm^3

Przenikalność magnetyczna w ośrodkach izotropowych jest skalarna, natomiast w anizotropowych – tensorowa. Charakteryzuje ona zdolność ośrodka materialnego do zmiany wektora indukcji magnetycznej B pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego H . $B = \mu \cdot H$, przy czym $\mu = \mu_0 \mu_r$, gdzie: μ_0 jest przenikalnością magnetyczną próżni równą w układzie jednostek

SI: $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m, w elektromagnetycznym zaś układzie jednostek 1, a μ_r jest przenikalnością magnetyczną (względną) danego ośrodka. Przenikalność magnetyczna zależy na ogół od częstotliwości zmian pola magnetycznego. Wartość przenikalności magnetycznej w stałym polu nosi nazwę przenikalności magnetycznej statycznej, w zmiennym polu nazywa się przenikalnością magnetyczną dynamiczną.

2.3. Podatność niezależna od temperatury.

W ogólności całkowita mierzona podatność magnetyczna jest sumą podatności paramagnetycznej Curie-Weissa oraz niezależnych od temperatury przyczynków diamagnetycznych (orbitalnego i Landaua), przyczynków paramagnetycznych (Van Vlecka i Pauliego) oraz innych nieznanych:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + \chi_{dia} + \chi_{Landau} + \chi_{Pauli} + \chi_{VV} + \dots = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (6)$$

gdzie C jest stałą Curie, θ jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa i χ_0 reprezentuje wszystkie przyczynki podatności magnetycznej niezależne od temperatury [31]. Przyczynek diamagnetyczny orbitalny [30] χ_{dia} :

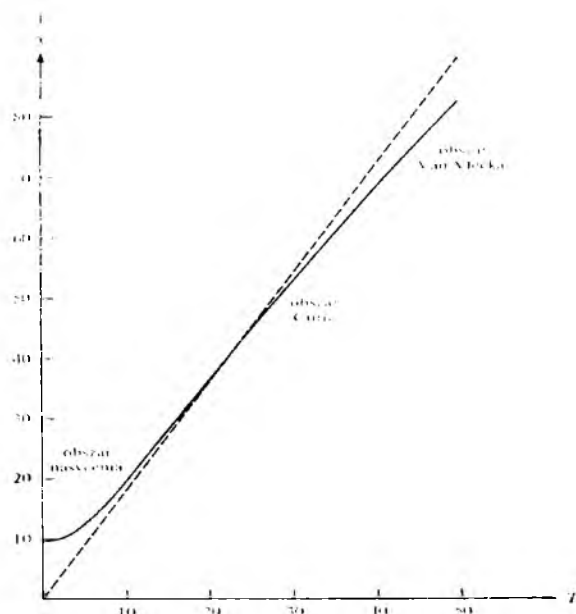
$$\chi_{dia} = -\frac{Ze^2 N}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (7)$$

pochodzi od indukowanych prądów Lenza, gdzie Z jest całkowitą liczbą elektronów w atomie, N jest liczbą atomów w jednostce objętości, $\langle r^2 \rangle$ jest średnim kwadratem promienia chmury ładunku elektronowego wokół atomu, m jest masą elektronu i c jest prędkością światła. Przyczynek diamagnetyczny Landaua [30] χ_{Landau} :

$$\chi_{Landau} = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 mc^2} \quad (8)$$

pochodzi od orbitalnych momentów magnetycznych indukowanych w układzie elektronów swobodnych w metalu, gdzie k_F jest promieniem Fermiego.

W ujęciu klasycznym (twierdzenie Pani van Leeuwen) [30] metal nie daje odpowiedzi na pole magnetyczne zewnętrzne, bo elektrony poruszające się po orbitach kołowych prostopadle do pola magnetycznego dają wkład diamagnetyczny, natomiast elektrony, których ruch orbitalny zostaje przerwany na powierzchni, dają wkład paramagnetyczny i oba te przyczynki znoszą się.



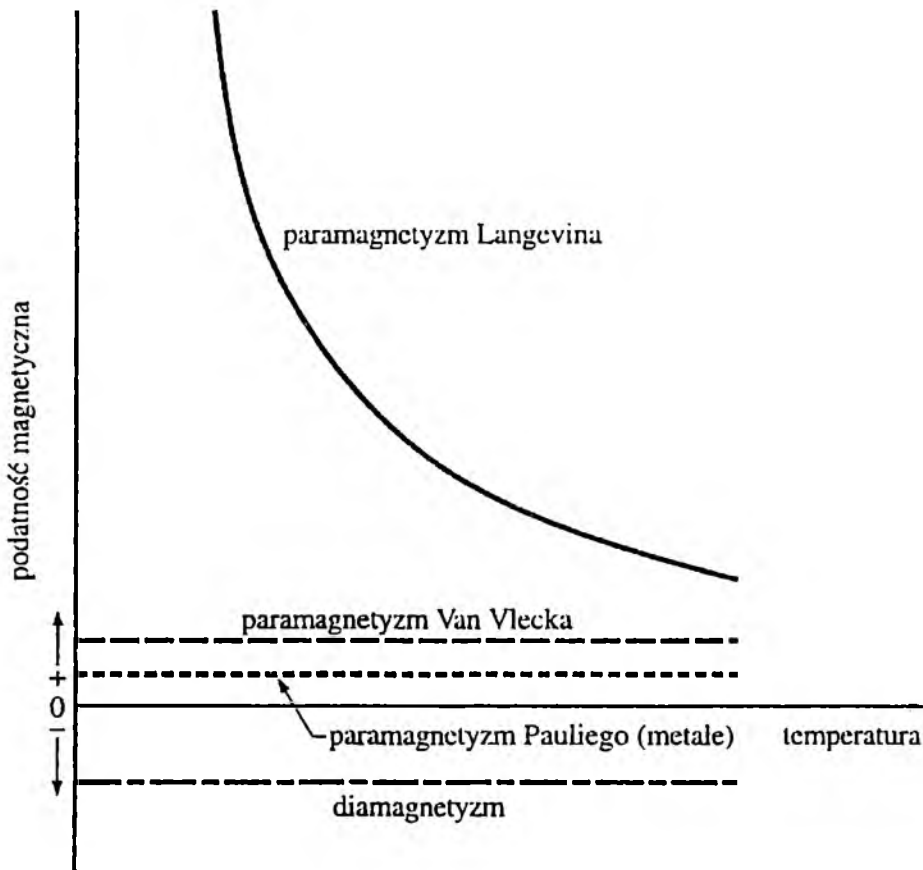
Rys. 3. Odwrotność podatności $1/\chi$ jako funkcja temperatury T dla spinu $3/2$ w polu magnetycznym 30 kOe. Na rysunku zaznaczone są obszary nasycenia, Curie i Van Vlecka [30].

Jednak w ujęciu kwantowomechanicznym Landaua [30] metal reaguje na pole magnetyczne i jest to reakcja diamagnetyczna, gdyż elektrony natrafiające w swym ruchu po orbitach kołowych na granice próbki mają zwykle duże liczby kwantowe. W konsekwencji momenty diamagnetyczne pochodzące od elektronów pozostających w objętości próbki są większe niż momenty paramagnetyczne pochodzące od elektronów brzegowych.

Przyczynek paramagnetyczny Van Vlecka [32] pochodzi od części momentu orbitalnego „domieszanej” do stanu podstawowego przez orbitalny efekt Zeemana:

$$\chi_{vv} = \frac{2N}{\Delta} \left| \langle s | \mu_z | 0 \rangle \right|^2 \quad (9)$$

gdzie $\Delta = E_s - E_0$, E_0 i E_s są odpowiednio energiami stanu podstawowego i wzbudzonego, $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$ jest elementem macierzowym operatora momentu magnetycznego wiążącym stan podstawowy $|0\rangle$ ze stanem wzbudzonym $|s\rangle$ o energii Δ ponad stan podstawowy. Obszar Van Vlecka na odwrotności podatności w funkcji temperatury ilustruje rys. 3.



Rys. 4. Podatność magnetyczna dla substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych zależnych (linia ciągła) i niezależnych (linie przerywane) od temperatury [32].

Przyczynę paramagnetyczny Pauliego [30] χ_{Pauli} :

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 mc^2} \quad (10)$$

jest spinową odpowiedzią układu elektronów swobodnych na jednorodne pole magnetyczne. Charakterystyki podatności magnetycznych substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych ilustruje rys. 4.

Ze wzorów (6) – (10) wynika, że przyczynki podatności magnetycznej niezależne od temperatury mają różne wartości i różne znaki dlatego w pomiarze magnetycznym są trudne do rozdzielenia. Z tego względu w dalszej części pracy będą te przyczynki nazywane resztkową podatnością magnetyczną i oznaczane przez χ_0 . W przypadku badanych przeze mnie wolframianów, które są izolatorami istotne znaczenie będą mieć tylko przyczynki podatności magnetycznej orbitalnej i Van Vlecka.

2.4. Podatność jonów ziem rzadkich.

W badanych wolframianach $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ za paramagnetyzm odpowiedzialne są elektrony $4f$ trójwartościowych jonów ziem rzadkich, które ulokowane są wewnątrz każdego jonu i otoczone przez całkowicie zapelnione powłoki elektronowe $5s$ i $5p$ oraz elektrony $3d$ dwuwartościowych jonów metali przejściowych Cu , Co i Mn . W wyniku tego jony $4f$ można uznać za prawie swobodne i nie oddziałujące ze sobą. Wyniki pomiarów momentu efektywnego satysfakcjonująco zgadzają się z wartościami efektywnej liczby magnetonów Bohra danej wzorem [33]:

$$p_{\text{eff}} = \sqrt{p_{3d}^2 + p_{4f}^2} \quad (11)$$

gdzie p_{3d} i p_{4f} są efektywnymi liczbami magnetonów Bohra ($g\sqrt{J(J+1)}$) odpowiednio jonów $3d$ i $4f$, g jest współczynnikiem rozszczepienia

spektroskopowego zwanym też czynnikiem Landégo, a J jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu.

Tabela 1. Efektywne liczby magnetonów Bohra p_{eff} dla jonów ziem rzadkich i wybranych jonów metali przejściowych [32-34].

Jon	Liczba elektronów 4 <i>f</i>	Poziom podstawowy	Teoria		Eksperyment
			g	$p_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$	$p_{\text{eff}} = \sqrt{3\chi kT} / \mu_B$
La ³⁺	0	¹ S ₀	-	0,00	diamagnetyk
Ce ³⁺ , Pr ⁴⁺	1	² F _{5/2}	6/7	2,54	2,4
Pr ³⁺	2	³ H ₄	4/5	3,58	3,6
Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	8/11	3,62	3,6
Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	3/5	2,68	-
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	2/7	0,84	1,5
Eu ³⁺ , Sm ²⁺	6	⁷ F ₀	-	0,00	3,6
Gd ³⁺ , Eu ²⁺	7	⁸ S _{7/2}	2	7,94	8,0
Tb ³⁺	8	⁷ F ₆	3/2	9,72	9,6
Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	4/3	10,63	10,6
Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	5/4	10,60	10,4
Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	6/5	9,59	9,4
Tm ³⁺	12	³ H ₆	7/6	7,57	7,3
Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	8/7	4,54	4,5
Lu ³⁺ , Yb ²⁺	14	¹ S ₀	-	0,00	diamagnetyk
Mn ²⁺	5	⁶ S _{5/2}	2	5.916	5.9
Co ²⁺	7	⁴ F _{9/2}	4/3	6.633	4.8
Cu ²⁺	9	² D _{5/2}	6/5	3.55	1.9

W tabeli 1 zamieszczono teoretyczne i doświadczalne wartości momentu efektywnego wraz z podaniem liczby elektronów 4*f* i 3*d* oraz oznaczenia stanu podstawowego ziemi rzadkiej i metalu przejściowego. Z wyjątkiem jonów Sm³⁺ i Eu³⁺ zgodność pomiędzy teorią a doświadczeniem jest zadawalająca. Podatność jonów Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ i Er³⁺ spełnia prawo Curie, natomiast

jonów Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} i Yb^{3+} wykazuje odchylenia i jest opisywana prawem Curie-Weissa. W przypadku jonów Sm^{3+} i Eu^{3+} podatności magnetycznej nie może opisać ani prawem Curie ani prawem Curie-Weissa. Wynika to stąd, że odległości między poziomami energetycznymi w multipiecie nie są zbyt duże w porównaniu z energią termiczną kT , która powoduje, że niektóre atomy są w stanach wzbudzonych i nie dają przyczynku do podatności magnetycznej.

2.5 Funkcja Brillouina i Langevina.

Dla oszacowania wkładu orbitalnego do momentu magnetycznego można posłużyć się kwantową teorią paramagnetyzmu, która w niskich temperaturach i wysokich polach magnetycznych wyraża się wzorem [32]:

$$M = M_0 B_J(x), \quad (12)$$

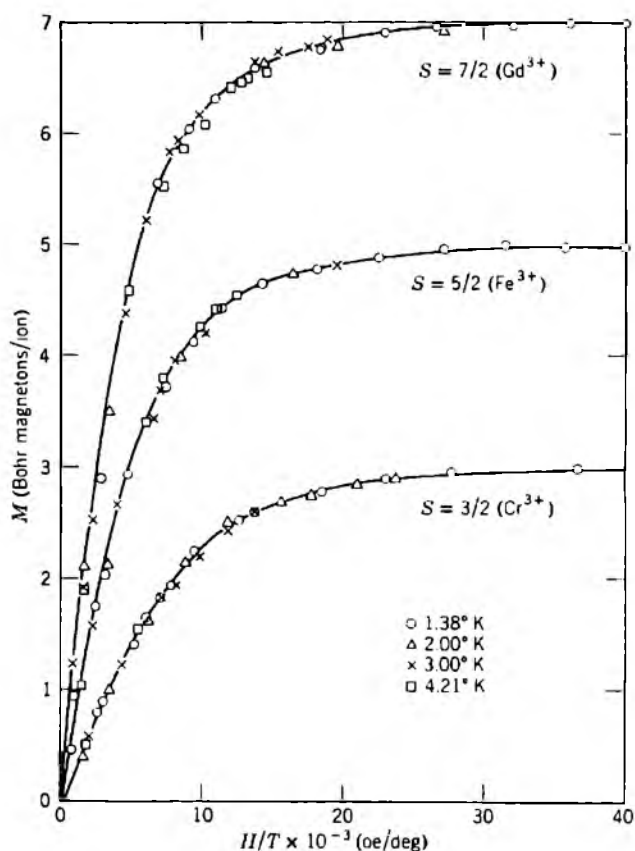
gdzie M_0 jest namagnesowaniem dla największej wartości H/T , $B_J(x)$ jest funkcją Brillouina wyrażoną wzorem:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (13)$$

gdzie J w równaniu (13) jest zdefiniowane jako efektywny moment pędu, $x = g_{\text{fit}} J \mu_B H / kT$, g_{fit} jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania. Równanie (12) jest słuszne dla szerokich multipletów, dla których odstęp między poziomami energetycznymi jest dużo większy od energii termicznej kT . Kiedy $J \rightarrow \infty$, wówczas wszystkie orientacje momentu magnetycznego są możliwe i w polu magnetycznym otrzymujemy:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(x) = \coth x - \frac{1}{x} = L(x) \quad (14)$$

gdzie $L(x)$ jest klasyczną funkcją Langevina, wprowadzoną w 1905 r. przez Paula Langevina. Równanie (14) jest przykładem zasady odpowiedniości Bohra, która mówi, że wynik kwantowo-mechaniczny przechodzi w klasyczny dla dużych liczb kwantowych. Wyniki dopasowań funkcji Brillouina do danych doświadczalnych namagnesowania soli paramagnetycznych zawierających trójwartościowe jony Gd^{3+} , Fe^{3+} i Cr^{3+} ilustruje rys. 5 [33].



Rys. 5. Wykres namagnesowania M funkcji H/T soli paramagnetycznych zawierających trójwartościowe jony chromu, żelaza i gadolinu o całkowitym spinie wynoszącym odpowiednio 3/2, 5/2 i 7/2. Linia ciągła jest funkcją Brillouina [33].

Powyższe rozważania stosują się do atomów, które mają $2J+1$ -krotnie zdegenerowany stan podstawowy, przy czym degenerację tę znosi pole magnetyczne, a wpływ wszystkich wyższych stanów energii jest zaniedbany. Warunki te są spełnione przez znaczną liczbę jonów ziem rzadkich, co przedstawia tabela 1. Z tabeli tej widać, że rozbieżność między doświadczalnie

otrzymywanymi liczbami magnetonowymi a wartościami obliczonymi jest wyraźnie widoczna w przypadku jonów Eu^{3+} i Sm^{3+} . Dla jonów tych należy brać pod uwagę wpływ wyższych stanów multipletów $L-S$, ponieważ odległości między kolejnymi stanami multipletu rozszczepionymi w wyniku oddziaływania spin-orbita nie są duże w temperaturze pokojowej w porównaniu z energią kT .

W przypadku wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) efektywna liczba magnetonów Bohra jest sumą wektorową momentów pędów jonów Pr^{3+} oraz jonów Co^{2+} lub Mn^{2+} to jest $p_{\text{eff}} = \sqrt{p_M^2 + 2p_{\text{Pr}}^2}$. Stosownie do reguły dodawania momentów pędu, J w równaniu (13) jest zdefiniowane jako suma efektywnego momentu pędu jonów Pr^{3+} i efektywnego spinu jonów Co^{2+} lub Mn^{2+} . Wynika to stąd, że sprzężenie JLS jest słuszne w przypadku ekranowanych powłok $4f$ jonów RE^{3+} , a nie pracuje dobrze w przypadku nieekranowanych powłok $3d$ jonów metali przejściowych. Dlatego w przypadku jonów kobaltu(II) tylko efektywny spin $3/2$ został wzięty pod uwagę. Natomiast jony manganu(II) posiadają tylko moment spinowy o $S = 5/2$.

2.6. Polaryzacja i przenikalność elektryczna dielektryków.

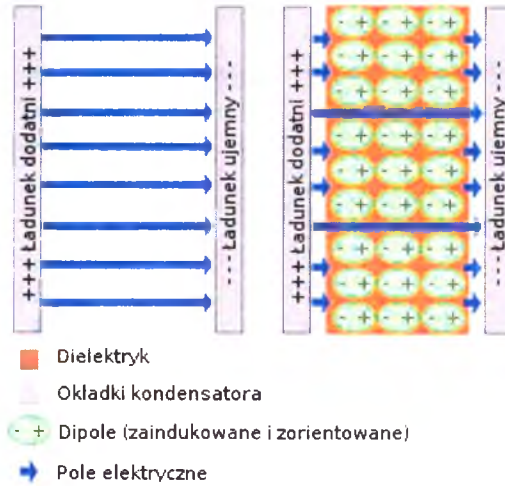
Dielektryki to ciała bardzo słabo przewodzące prąd elektryczny i mające bardzo mało swobodnych ładunków elektrycznych. Należą do nich głównie kryształy i ciała amorficzne o wiązaniu kowalencyjnym i jonowym. O właściwościach elektrycznych dielektryków decydują ładunki związane, mogące wykonywać tylko ograniczone ruchy względem położeń równowagi. Zewnętrzne pole elektryczne powoduje polaryzację dielektryków polegającą na niewielkich przesunięciach ładunków dodatnich i ujemnych względem siebie. Najważniejszą wielkością charakteryzującą dielektryki jest przenikalność elektryczna (ϵ), która zależy od częstotliwości zmian zewnętrznego pola elektrycznego, a w przypadku kryształów jonowych, także od temperatury. Dielektryk w kondensatorze zwiększa pojemność elektryczną ($C = \epsilon_r C_0$)

i energię zmagazynowaną w kondensatorze ($W = \epsilon_r W_0$) o ϵ_r – razy oraz maksymalne napięcie, które można przyłożyć do kondensatora [35].

Makroskopowy opis dielektryka w kondensatorze sprowadza się do podania zależności pomiędzy wektorem natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} , wektorem indukcji elektrycznej \mathbf{D} i wektorem polaryzacji \mathbf{P} . Związek pomiędzy nimi jest następujący:

$$\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E}, \quad (15)$$

gdzie $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m jest przenikalnością elektryczną próżni, ϵ_r jest względną przenikalnością elektryczną materiału i χ jest podatnością elektryczną. Schematycznie polaryzację dielektryka przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Spolaryzowany dielektryk w kondensatorze [35].

Z mikroskopowego punktu widzenia, gdy dielektryk znajdzie się w polu elektrycznym, indukują się w nim równoległe do kierunku pola dipole elektryczne o momencie dipolowym $\mathbf{p} = \sum_i \mathbf{q}_i \mathbf{r}_i$ oraz obracają się zgodnie z kierunkiem pola istniejące już dipole. Wielkość zmian opisuje się poprzez tzw. polaryzowalność α :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (16)$$

Makroskopowy wektor polaryzacji \mathbf{P} można zdefiniować jako sumę mikroskopowych momentów dipolowych \mathbf{p}_i przypadających na jednostkę objętości V dielektryka:

$$\mathbf{P} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i. \quad (17)$$

Jeśli objętość V będzie na tyle duża, by zawierała znaczną liczbę cząsteczek w liczbie N , a na tyle jednak mała by natężenie pola elektrycznego \mathbf{E} było w niej praktycznie stałe, to jeżeli momenty dipolowe cząsteczek będą miały takie same wartości i kierunek, wtedy:

$$\mathbf{P} = N \cdot \mathbf{p} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (18)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności $\chi = \epsilon_r - 1$.

W zmiennym polu elektrycznym polaryzacja nie nadąża za zmianami pola elektrycznego i wektor polaryzacji jest przesunięty w fazie w stosunku do przyłożonego pola. Przenikalność i podatność dielektryczna są wtedy zespolonymi funkcjami częstości ω :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega), \quad (19)$$

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i \cdot \chi''(\omega). \quad (20)$$

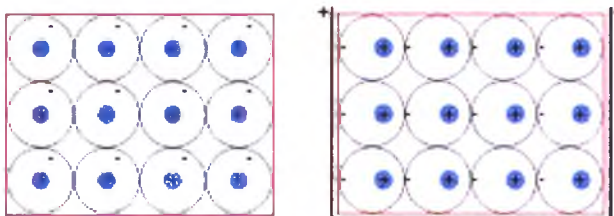
Zależność przenikalności (podatności) od częstotliwości nosi nazwę dyspersji (niekiedy dyspersją nazywa się samą część rzeczywistą przenikalności ϵ' lub podatności χ'). Części urojone przenikalności (ϵ'') i podatności (χ'') opisują straty dielektryczne i noszą nazwę współczynnika strat. W literaturze współczynnikiem strat nazywa się niekiedy również tangens kąta strat:

$$\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\chi''}{\chi' + 1}. \quad (21)$$

Pole elektryczne działające na cząstkę dielektryka wytwarzające lub zmieniające orientację już istniejących dipoli jest sumą pola elektrycznego zewnętrznego, oraz wytwarzanego przez otaczający cząstkę ośrodek, w tym szczególnie sąsiednie dipole. W ogólności zagadnienie jest bardzo trudne do opisanie, ponieważ różne substancje zachowują się w odmienny sposób. Istnieją

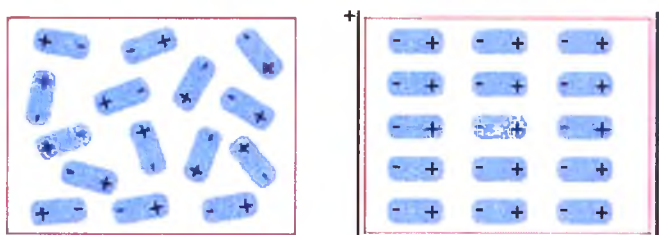
modele, które w prostych sytuacjach pozwalają na wyznaczenie tego pola: teoria pola lokalnego Lorentza, teorie Onsagera, Kirkwooda i Fröhlicha [35]. W przyrodzie istnieje pięć zasadniczych mechanizmów polaryzacji elektrycznej: elektronowa, atomowa, jonowa, orientacyjna i ładunkiem przestrzennym.

- 1) Polaryzacja elektronowa jest rezultatem przesunięcia się, pod wpływem pola elektrycznego, ujemnie naładowanych chmur elektronowych względem dodatnich jąder (rys. 7). Występuje we wszystkich materiałach. Jest to proces bardzo szybki, dlatego gdy badanie prowadzone jest z użyciem zmiennego pola elektrycznego, to efekty związane z polaryzacją elektronową są obserwowane już dla częstotliwości odpowiadających ultrafioletowi [36].



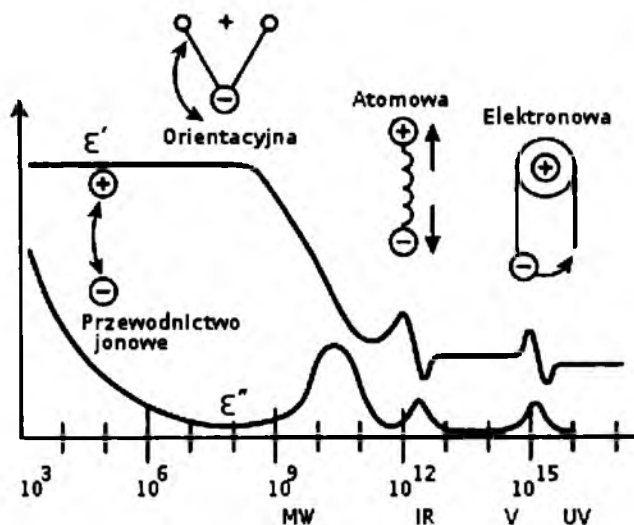
Rys. 7. Mechanizm elektronowej polaryzacji dielektryka [36].

- 2) Polaryzacja atomowa zwana jest również molekularną lub cząsteczkową. Jest rezultatem przesunięcia się względem siebie atomów cząsteczki posiadających różne ładunki. Atomy mają znacznie większe masy niż elektrony, dlatego reakcja na zmianę pola elektrycznego jest wolniejsza. Zjawiska wynikające z polaryzacji atomowej są obserwowane dla częstotliwości odpowiadającej podczerwieni i niższymi. Jej udział w całkowitej polaryzacji jest znacznie mniejszy niż polaryzacji elektronowej i niekiedy bywa ona pomijana [35].



Rys. 8. Mechanizm orientacyjnej polaryzacji dielektryka [35].

- 3) Polaryzacja jonowa zachodzi tylko w materiałach o wiąźaniach jonowych. Jest rezultatem przesunięcia się jonów w sieci krystalicznej materiału - jednego znaku w jedną, drugiego w drugą. Jest najwolniejsza ze wszystkich procesów polaryzacyjnych, gdyż wymaga ruchu wielu atomów związanych w sieci krystalicznej.
- 4) Polaryzacja orientacyjna zwana również dipolową występuje tylko w dielektrykach polarnych, czyli takich, których cząsteczki obdarzone są trwałymi momentami (mają własny moment dipolowy) (rys. 8). W polu elektrycznym działa na nie porządkujący moment siły. Jednocześnie uporządkowanie jest niszczone przez drgania termiczne, co powoduje, że polaryzacja orientacyjna jest zależna od temperatury.
- 5) Polaryzacja ładunkiem przestrzennym występuje w materiałach, w których występują makroskopowe obszary, w których mogą poruszać się nośniki ładunków, ale ich swoboda jest ograniczona, z różnych przyczyn, do obszarów mniejszych niż rozmiary ciała. Mogą to być na przykład przewodzące granule rozmieszczone w izolującej osnowie. Ładunki mogą się przemieszczać jedynie w granicach ziaren fazy przewodzącej, które w ten sposób stają się dipolami [36].



Rys. 9. ϵ' i ϵ'' w funkcji częstotliwości w typowym dielektryku z zaznaczeniem mechanizmów polaryzacji. Oznaczenia: MW – mikrofae, IR – poczerwień, V – zakres widzialny, UV - ultrafiolet [37].

Na rys. 9 przedstawione są składowa rzeczywista zespolonej przenikalności dielektrycznej ϵ' i całkowite straty energii ϵ'' w typowym dielektryku w funkcji częstotliwości. Od prawej strony wysokich częstotliwości widoczne są trzy maksima strat dielektrycznych: polaryzacja elektronowa (w ultrafiolecie), polaryzacja atomowa (w podczerwieni) i orientacyjna polaryzacja dipolowa. Wzrost strat w zakresie niskich częstotliwości jest wywołany przewodnictwem elektrycznym (straty Joule'a-Lenza) [37].

W przypadku kiedy dielektryki tworzą układ zawierający międzyfazowe, półprzewodzące obszary "zanurzone" w prawie nieprzewodzącym litym materiale, to może on być dobrze opisany przy pomocy dwusieczowego modelu kondensatora zwanego modelem Maxwella-Wagnera [38]. Wówczas polaryzacja międzyfazowa odgrywa istotną rolę w zakresie niskich częstotliwości. Jest wynikiem akumulacji wydrukowanego ładunku lub blokowania powierzchni rozdziału różnych materiałów pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego [39]. Rzeczywista i urojona przenikalność elektryczna tego układu jest wyrażona poprzez względne stałe dielektryczne (ϵ_i , ϵ_b), oporności właściwe (ρ_i , ρ_b) i grubości (d_i , d_b) dane wzorami [40]:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\tau_i + \tau_b - \tau + \omega^2 \tau_i \tau_b}{C_0 (R_i + R_b)(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (22)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1 - \omega^2 \tau_i \tau_b + \omega^2 \tau (\tau_i + \tau_b)}{\omega C_0 (R_i + R_b)(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (23)$$

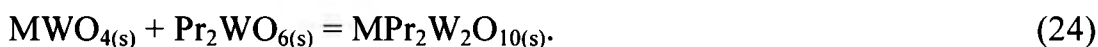
gdzie indeksy "i" i "b" odnoszą się do sieci międzyfazowo-podobnej i sieci lito-podobnej, a A jest powierzchnią kondensatora w poniższych wzorach: $\tau_i = C_i R_i$, $\tau_b = C_b R_b$, $\tau = (\tau_i R_b + \tau_b R_i)/(R_i + R_b)$, $C_0 = \epsilon_0 A/d$, $C_i = \epsilon_i A/d_i$, $C_b = \epsilon_b A/d_b$, $R_i = \rho_i d_i/A$, $R_b = \rho_b d_b/A$ i $d = d_i + d_b$. W ogólności równania (22) i (23) określają stałą dielektryczną i stratność całej wielowarstwowej cienkiej warstwy w funkcji względnej grubości d_i/d międzyfazowych stref.

3. Synteza i właściwości wolframianów.

Wolframiany badane w pracy otrzymano metodą ceramiczną w wyniku reakcji w fazie stałej pomiędzy substratami, którymi były RE_2WO_6 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) i CdWO_4 dla $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, Pr_2WO_6 i MWO_4 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) dla $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, Pr_6O_{11} oraz RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$) i WO_3 dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ oraz CuWO_4 i Eu_2WO_6 dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stosunku molowym 1:1 i dla $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w stosunku molowym 3:1. Wszystkie tlenki metali miały czystość nie mniejszą niż 99.9%. Związki RE_2WO_6 otrzymano w wyniku ogrzewania równomolowych mieszanin $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ w 12-godzinnych cyklach, w temperaturach 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K [41]. W celu otrzymania proszków badanych wolframianów mieszano ze sobą, w moździerzu agatowym, odważone w ilościach stechiometrycznych substraty, tj. tlenki metali, wolframiany *d*- oraz *f*-elektronowych metali. Otrzymane mieszaniny ogrzewano w tyglach ceramicznych, w 12-godzinnych cyklach oraz w temperaturach 1173 K, 1273 K, 1298 K [42]. Analiza fazowa wszystkich próbek była wykonana przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego DRON-3 (promieniowanie $\text{CoK}\alpha$ $\lambda=0,17021$ nm lub $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0,15418$ nm). Związki te poddano badaniom metodą różnicowej analizy termicznej połączonej z termograwimetrią (DTA-TG) przy zastosowaniu aparatu TA Instruments SDT 2960 oraz analizie metodą spektroskopii w podczerwieni (IR) przy użyciu spektrometru Specord M-80 (Carls Zeiss Jena). Badania strukturalne wykazały, że związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ oraz $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ krystalizują w układzie jednoskośnym, $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ – trójskośnym natomiast $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w układzie rombowym [41,42].

3.1. Związki $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$).

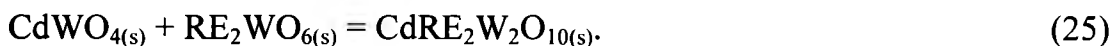
Reakcja tworzenia związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) zachodzi według równania [41]:



Wyniki badań metodami DTA-TG oraz XRD ujawniły [41], że związki te topią się inkongruentnie w temperaturach odpowiednio: (Mn) – 1439 K oraz (Co) – 1425 K, a stałym produktem ich topnienia jest $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Stwierdzono również, że $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ulega rozkładowi w fazie stałej w temperaturze 1429 K. Gęstość doświadczalna $\rho_{\text{dośw}}$ rosła w sekwencji Mn, Co, Cd i była bardzo zbliżona do gęstości rentgenowskiej ρ_{rtg} wyznaczonej z obliczeń wartości parametrów prymitywnych rombowych komórek elementarnych [41]. Analiza porównawcza widm IR z danymi literaturowymi wolframianów metali ziem rzadkich o znanej strukturze [42-50] wykazała obecność w strukturach $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ bipiramid trygonalnych WO_5 lub oktaedrów WO_6 połączonych mostkami tlenowymi i tworzących nieskończone zygzakowate łańcuchy $[(\text{W}_2\text{O}_9)^{6-}]_{\infty}$.

3.2. Związki $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er).

Reakcja tworzenia związków $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er) zachodzi według równania [51]:

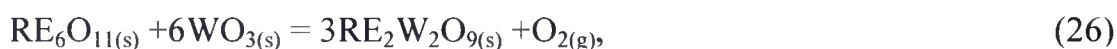


Na podstawie wyników badań metodami DTA-TG oraz XRD stwierdzono, że związki te podczas ogrzewania ulegają rozkładowi w fazie stałej, w temperaturach powyżej 1400 K. Gęstość doświadczalna $\rho_{\text{dośw}}$ $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ rosła w sekwencji Y, Nd, Sm-Gd i Dy-Er i była porównywalna z gęstością rentgenowską ρ_{rtg} [51]. Szczegółowa analiza porównawcza widm IR związków $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [51] z informacjami bibliograficznymi [42, 52-54] wykazała w strukturach tych związków obecność tetraedrów WO_4 . Wyniki badań metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [51] wykazały obecność silnych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy jonami Gd^{3+} , wywiedzionych na podstawie ujemnych wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa, θ . Wartości te zarówno w równomolowej mieszaninie

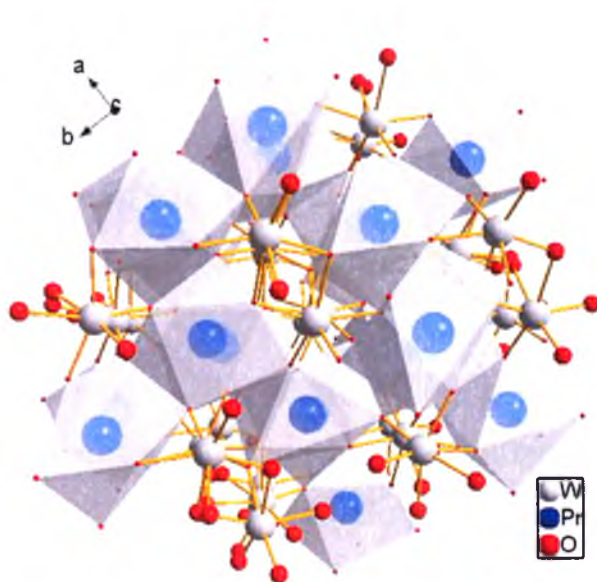
$\text{CdWO}_4/\text{Gd}_2\text{WO}_6$, jak i w związku $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ wynoszą odpowiednio -24 K i -21 K . W obu przypadkach prawo Curie-Weissa spełnione było jedynie w zakresie niskich temperatur, tj. poniżej 50 K . Odchylenie od prawa Curie-Weissa powyżej temperatury 50 K wskazuje na obecność, oprócz jonów Gd^{3+} , innego typu centrów paramagnetycznych.

3.3. Związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$).

Reakcje tworzenia związków $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$) zachodzą według równań [55]:



Związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$.



Rys. 10. Struktura związku $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ z rodziny izostrukuralnych wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [55,56].

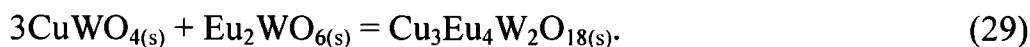
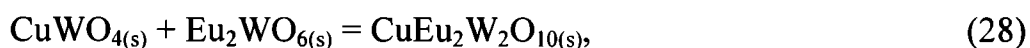
W strukturze $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ wyróżnia się dwa nierównoważne oktaedry WO_6 połączone wspólną krawędzią w pary, które łącząc się ze sobą jednym wierzchołkiem tworzą zygzakowaty łańcuch $[(\text{W}_2\text{O}_9)^{6-}]^\infty$ oraz słupy trygonalne

dwustronnie przykryte REO_8 i słupy trygonalne trójsronnie przykryte REO_9 [55-58].

Badania EPR i XPS związku $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ pokazały słabe oddziaływania pomiędzy jonami wolframu W^{5+} występującymi w śladowych ilościach. Ponadto zaobserwowano strukturę nadsubtelną jonów W^{4+} [55]. Z kolei badania EPR związku $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [58] ujawniły silne oddziaływanie między jonami Gd^{3+} , głównie typu antyferromagnetycznego, za wyjątkiem obszaru temperaturowego 20-80 K, gdzie zaobserwowano silne odchylenie od prawa Curie-Weissa.

3.4. Związki $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$.

Reakcja tworzenia związków $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ zachodzi zgodnie z poniższymi równaniami [59]:



$\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym i jest izostrukturalny z $\text{CuGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [60]. Natomiast $\text{Cu}_3\text{Eu}_4\text{W}_2\text{O}_{18}$ krystalizuje w układzie trójskośnym i jest izostrukturalny z $\text{Cu}_3\text{Gd}_4\text{W}_2\text{O}_{18}$ [60]. Gęstości doświadczalna $\rho_{\text{dośw}}$ i rentgenowska ρ_{rtg} wynoszą dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_4\text{W}_2\text{O}_{18}$ odpowiednio 7,90 i 7,21 g/cm³ oraz 7,87 i 7,24 g/cm³ [59].

Wyniki badań metodami DTA-TG oraz XRD wykazały, że związek $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ topi się inkongruentnie w temperaturze odpowiednio 1163 K, a stałym produktem topnienia jest $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [59,60]. Analiza widm IR dokonana w oparciu o dane bibliograficzne dotyczące znanych wolframianów metali ziem rzadkich oraz wolframianów metali *d*- i *f*-elektronowych wykazała, że w strukturze $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ wyróżnić można izolowane aniony $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$ lub tetraedry WO_4 , a w strukturze związku $\text{CuRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ izolowane bipiramidy trygonalne WO_5 lub nieskończone zygzakowate łańcuchy $[(\text{W}_2\text{O}_9)^{6-}]_{\infty}$ [42-50,52,61].

3.5. Badania rentgenowskie i spektroskopowe.

Podczas syntezy badanych wolframianów wykonywano rutynową rentgenowską analizę fazową w przedziale kątowym 2θ 10-60° z krokiem 0,02° i czasem zliczania 1 sekunda w punkcie na dyfraktometrze DRON-3.0. Do wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych wykorzystano widma zarejestrowane z krokiem 0,02° i czasem zliczania 10 s w punkcie na dyfraktometrze X-Pert PRO Philips. Badania DTA-TG wykonano w zakresie temperatur 293 – 1773 K, w atmosferze azotu umieszczając próbki w tyglach korundowych. Pomiary DTA-TG były wykonane z szybkością ogrzewania 10 K/min. Analizę widm w podczerwieni (IR) wykonano na sprasowanych pastylkach badanych związków zmieszanych z bromkiem potasu (KBr) [62,63]. Powyższe badania wykonano w Katedrze Chemii Nieorganicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

4. Eksperyment.

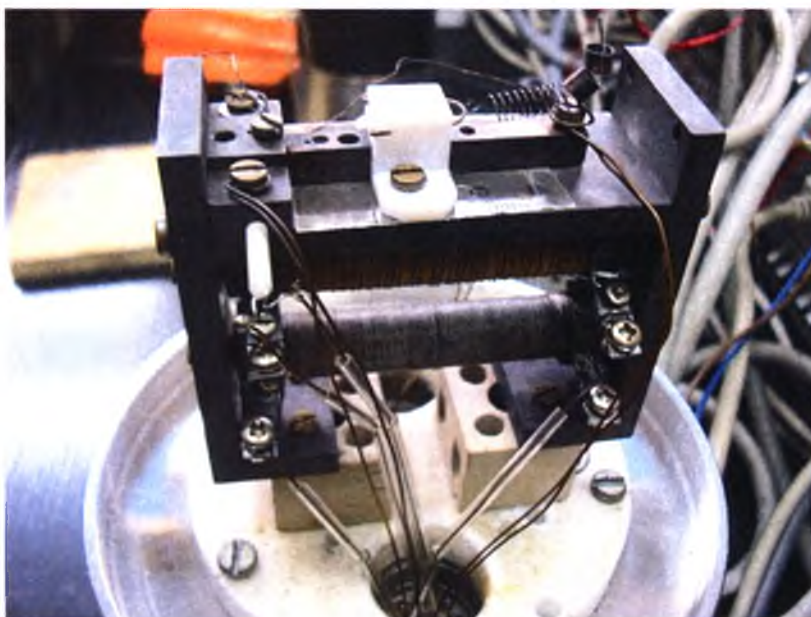
Część doświadczalna rozprawy obejmuje pomiary: 1) oporu elektrycznego, termosiły i stałej dielektrycznej wykonane dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, 2) podatności stałopolowej (waga Cahna) wykonane dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, 3) izoterm namagnesowania wykonane w zewnętrznym stałym polu magnetycznym do 14 T dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu oraz 4) widm rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykonane dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) w Instytucie Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

4.1. Pomiar oporu elektrycznego i termosiły.

Układ pomiarowy do badania przewodnictwa elektrycznego i termosiły, na którym zostały wykonane pomiary znajduje się w Zakładzie Fizyki Krysztalów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Stanowisko pomiarowe składa się z: urządzenia sterującego, bloków funkcjonalnych (multimetry HP 34401A, multipleksery IPACO, programowalny regulator temperatury) wyposażonych w interfejsy cyfrowe do pomiarów różnych wielkości fizycznych oraz układu próżniowego, zbiornika helowego i azotowego. Przyrządem sterującym i kontrolującym przebieg programu pomiarowego oraz zbierającym i zapisującym dane doświadczalne jest komputer z procesorem Pentium II.



Rys. 11. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego i termosily [65].



Rys. 12. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe [65].



Rys. 13. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe z pokrywą [65].

Transmisja danych pomiarowych z poszczególnych bloków funkcjonalnych (multimetry HP 34401A) do komputera zbierającego dane odbywa się za pomocą łącza równoległego GPIB (IEEE-488) firmy HEWLETT PACKARD. Interfejs GPIB (General Purpose Interface Bus) jest łączem krótkiego zasięgu, ma dużą przepustowość, łatwość łączenia poszczególnych elementów ze sobą do 15 i jest szeroko wykorzystywany w automatycznych systemach pomiarowych [64]. Program sterujący pomiarem, zbierający i zapisujący informacje oraz prezentujący je w formie graficznej i cyfrowej został napisany w języku programowania LabVIEW 6.1 firmy National Instruments. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego i termosyły został przedstawiony na rys. 11-15.



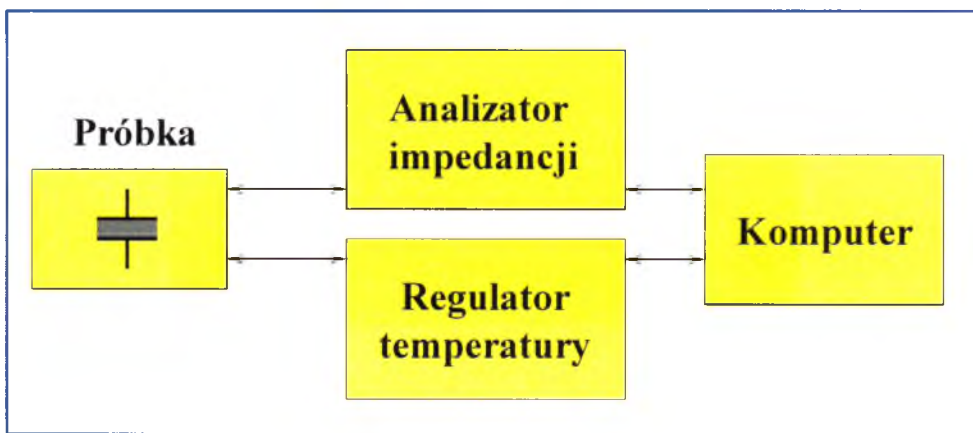
Rys. 14. Stanowisko pomiarowe niskotemperaturowe [65].



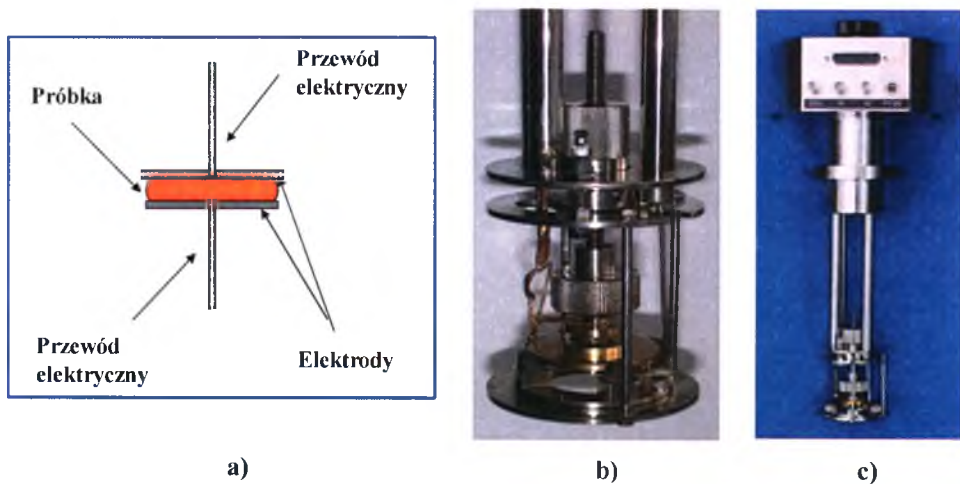
Rys. 15. Układ próżniowy, dewary helowy i azotowy [65].

4.2. Pomiar przenikalności dielektrycznej.

Układ pomiarowy do badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, na którym zostały wykonane pomiary przenikalności elektrycznej znajduje się w Zakładzie Biofizyki i Fizyki Molekularnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Układ przedstawiony na rys. 16-18 pracuje w zakresie częstotliwości: 10 μHz – 1,8 GHz z automatyczną regulacją temperatury (QUATRO Cryosystem) od -150 °C do +400 °C.



Rys. 16. Schemat blokowy do pomiaru stałej dielektrycznej.



Rys. 17. Uchwyt próbki: a) schemat, b) końcówka uchwytu, c) uchwyt wraz z oprzyrządowaniem.



Rys. 18. Widok ogólny szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego BDS 80 NOVOCONTROL (dzięki uprzejmości S. Pawlusa).

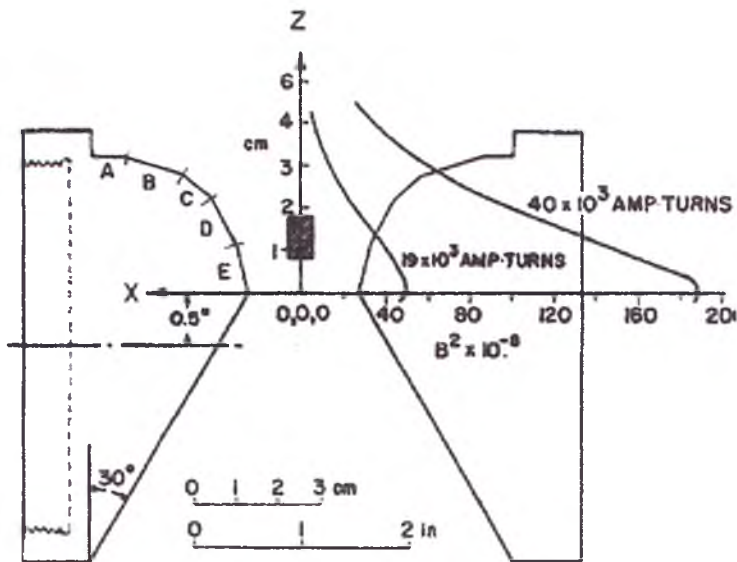
4.3. Pomiar podatności stałopolowej.

Pomiar podatności stałopolowej na wadze Cahn'a był wykonywany w oparciu o metodę Faradaya, która wymaga niezerowej wartości pochodnej pola magnetycznego $\text{grad}H$ i stałości iloczynu $H\text{grad}H$ w możliwie szerokim obszarze wzdłuż pionowej osi symetrii pomiędzy nabiegunnikami elektromagnesu (rys. 19) [66-68]. Na umieszczoną w polu magnetycznym próbkę (czarny prostokąt na rys. 19) działa siła, która jest proporcjonalna do masy próbki m , podatności magnetycznej χ i stałości iloczynu $H\text{grad}H$, tj. $F \sim m\chi H\text{grad}H$. Podczas realnego pomiaru mierzona przez wagę siła F jest sumą dwóch sił: od "punktowej" próbki i od rozciągniętego miedzianego pojemnika:

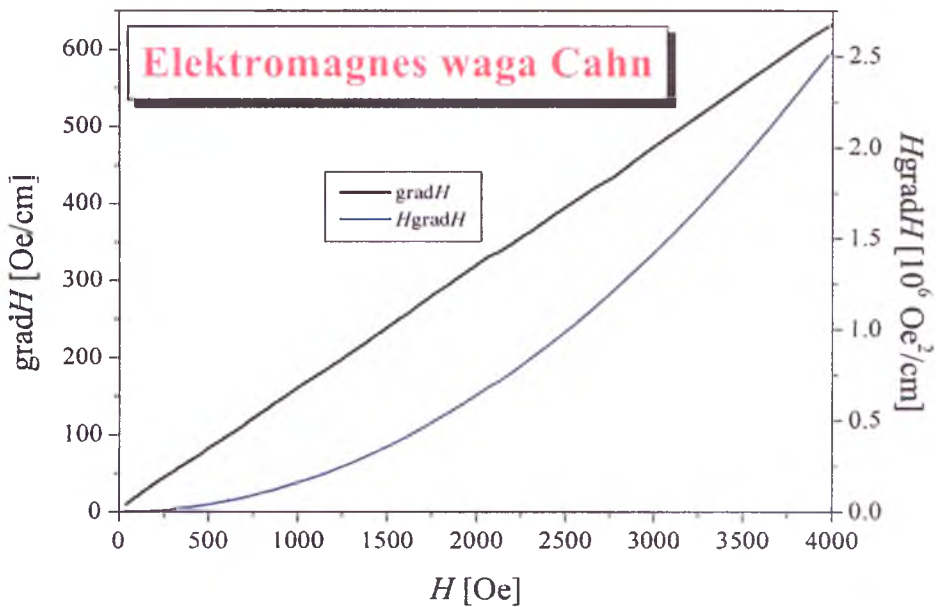
$$F = m\chi H\text{grad}H + m_{cu}\chi_{cu}(H\text{grad}H)_{cu}, \quad (30)$$

gdzie indeks "Cu" odnosi się do wielkości charakteryzujących miedziany pojemnik. Stąd mierzona podatność magnetyczna χ wyraża się wzorem:

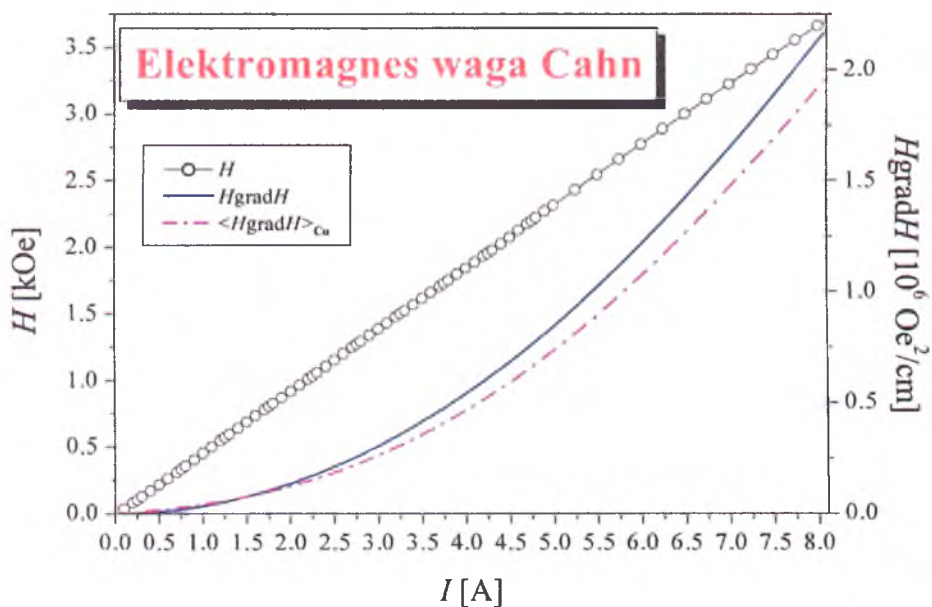
$$\chi = \frac{F - m_{Cu} \chi_{Cu} (HgradH)_{Cu}}{mHgradH}, \tag{31}$$



Rys. 19. Profil nabiegunników i orientacja położenia próbki w płaszczyźnie xz wyrażona w centymetrach i calach [67].

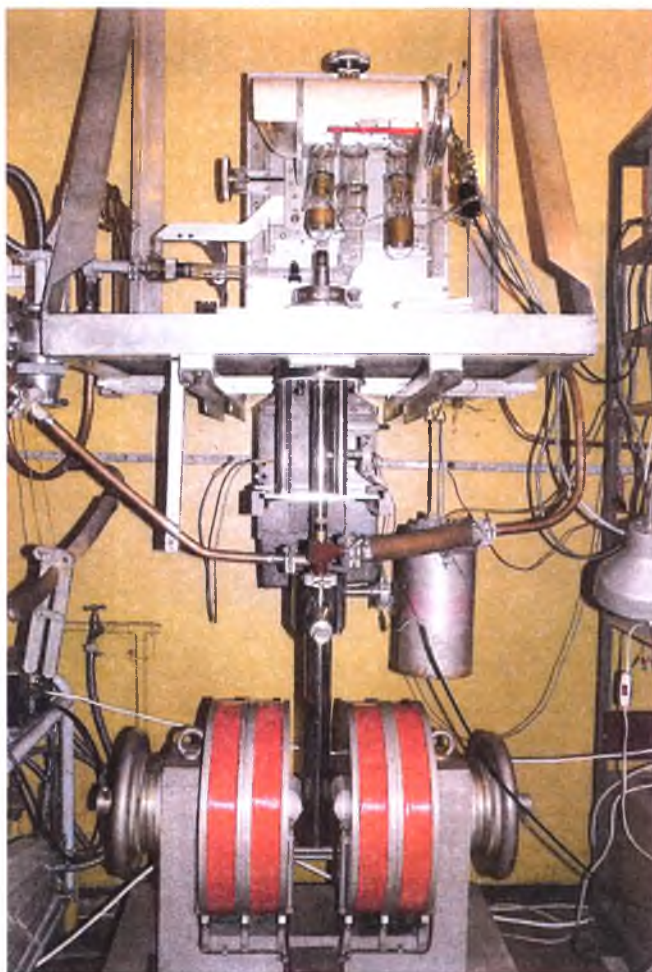


Rys. 20. Wartości $gradH$ i iloczynu $HgradH$ w funkcji pola magnetycznego H w miejscu położenia próbki (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).



Rys. 21. Wartości iloczynu $H_{\text{grad}}H$ i $(H_{\text{grad}}H)_{\text{Cu}}$ w funkcji natężenia prądu I płynącego w uzwojeniach elektromagnesu dla miedzianego pojemnika (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).

Wartości iloczynu $H_{\text{grad}}H$ w miejscu próbki (rys. 20) i $(H_{\text{grad}}H)_{\text{Cu}}$ uśrednionego po objętości miedzianego pojemnika (rys. 21) zostały wyznaczone przez kalibrację wagi dla litego kawałka spektralnie czystej miedzi o zewnętrznych wymiarach pojemnika i dwóch paramagnetyków: spektralnie czystego Gd_2O_3 i $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ [69]. Rysunek 22 przedstawia ogólny widok wagi magnetycznej typu Cahn wraz z elektromagnesem w pracowni badań magnetycznych Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie.



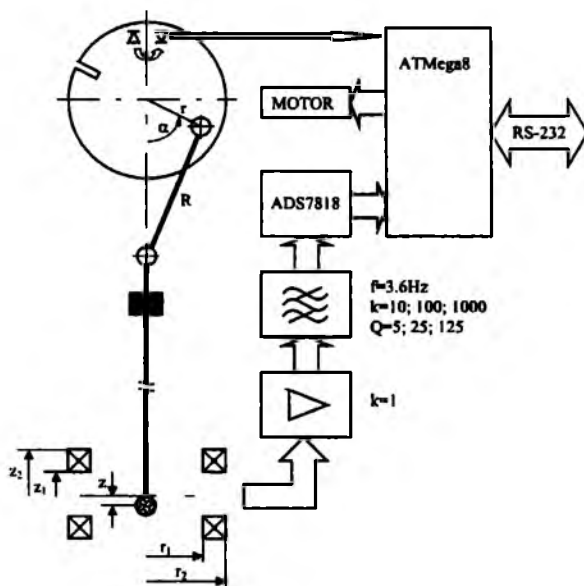
Rys. 22. Widok ogólny wagi Cahna i elektromagnesu (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).

4.4. Pomiar namagnesowania w magnetometrze wibracyjnym.

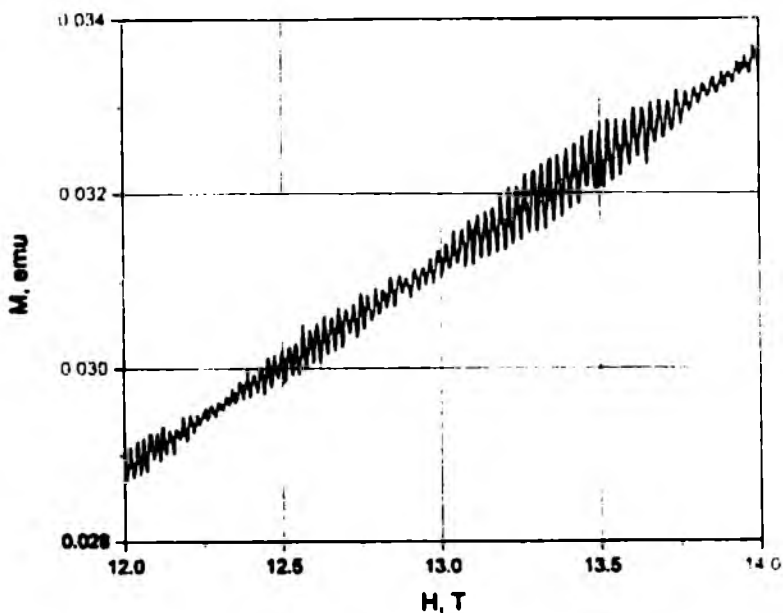
Schemat blokowy magnetometru wibracyjnego z silnikiem krokowym przedstawiony jest na rys. 23, wykres ilustrujący jego czułość na rys. 24, a głowica na rys. 25 [69]. Całkowity strumień indukcji magnetycznej Φ wytworzony przez moment magnetyczny próbki m w cewkach detekcyjnych wyraża się wzorem [70]:

$$\Phi = \frac{\mu_0 N m}{2s} V, \quad (32)$$

gdzie: μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni, N – liczba zwoi w cewce, s – pole przekroju poprzecznego cewki, V – nieliniowa funkcja położenia próbki.

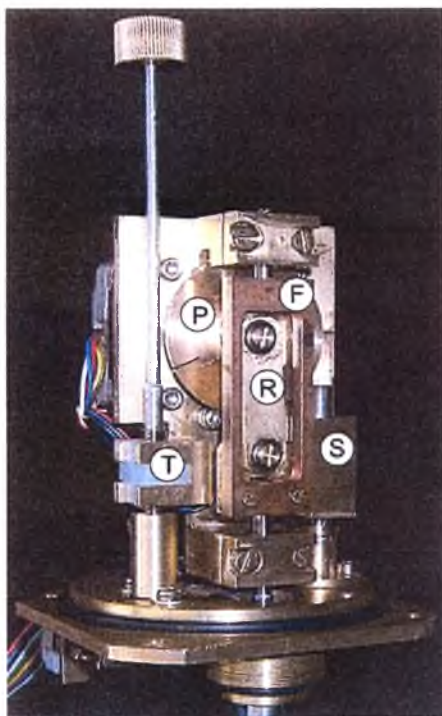


Rys. 23. Schemat blokowy magnetometru wibracyjnego z silnikiem krokowym [70].



Rys. 24. Izoterma namagnesowania monokryształu Nb ilustrująca czułość magnetometru [70].

Sygnał z cewek określony jako $U(t) = -d\Phi/dt$ wchodzi do wtórnika napięciowego o wzmacnieniu $k = 1$, następnie do wzmacniacza głównego zawierającego trzy identyczne selektywne człony o parametrach $f = 3.6 \text{ Hz}$, $k = 10$ i $Q = 5$. Łącząc człony na różne sposoby możemy uzyskać całkowite wzmacnienie k zmieniające się od 10 do 1000 oraz współczynnik dobroci Q zmieniający się od 5 do 125.



Rys. 25. Głowica magnetometru wibracyjnego [70].

Przy pomocy 12-bitowego konwertera ADS7818 A/D sygnał analogowy zostaje zamieniony na cyfrowy i przesłany do komputera poprzez mikrokontroler ATmega8 i interfejs RS232 z szybkością transmisji 115,2 kbps. Sygnał jest mierzony i przesyłany po każdym kroku pomiarowym układu, a jego detekcja jest wykonywana przez program komputerowy. Magnetometr ma trzy zakresy pomiarowe 0,4, 4 i 40 emu. Czułość magnetometru jest lepsza niż 10^{-5} emu (10^{-8} Am²) w polach magnetycznych do 15 T. Rysunek 26 ilustruje czułość magnetometru na przykładzie oscylacji de Haas-van Alphen w monokryształe niobu w temperaturze 1,5 K. Współczynnik nachylenia zależności $M(H)$ w części monotonicznej odpowiada podatności paramagnetycznej $\chi = 2,34 \cdot 10^{-3}$ emu/mole. Obudowa silnika krokowego na rys. 25 i mechanizm korbowy może być przesuwany w górę i w dół wzdłuż połączenia przesuwne S z parą śrubową T służącą do dokładnego ustawienia początkowego położenia próbki. Ślizgacz korby składa się z ramy F i dwóch uchwytyw przesuwnych w liniowym łożysku kulowym. Ramię korby $R = 28$ mm jest połączone

z czopem korbowym i przesuwnikiem przy pomocy małego łożyska kulowego. Wąskokątowe nacięcie widoczne na talerzu korbowym P jest używane do synchronizacji. Głowica jest zamknięta kołpakiem [69].



Rys. 26. Spektrometr Bruker EleXsys E500 EPR z falą ciągłą do badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego [69].

4.5 Badania rezonansu paramagnetycznego.

Spektrometr Brukera typu EleXsys E500 EPR z falą ciągłą pracujący w paśmie 9.5 GHz i polu magnetycznym modulowanym z częstotliwością 100 kHz wyposażony jest w dwunastocalowy magnes z regulowaną odległością między nabiegunnikami oraz 19 kW zasilacz prądu stałego umożliwiający uzyskanie pola magnetycznego do wartości 1,1 T (rys. 26). Próbki proszkowe o masie 30 mg były umieszczone w kwarcowych ampułach o średnicy 4 mm. Widma EPR – pierwsze pochodne absorpcji względem pola magnetycznego – były rejestrowane jako funkcje pola magnetycznego w przedziale od 10 do 1500 mT. Temperaturowe pomiary widm EPR były wykonywane w przepływowym kriostacie helowym firmy Oxford Instruments ESP w przedziale temperatur od 3,28 K do 260 K.

5. Wyniki pomiarów.

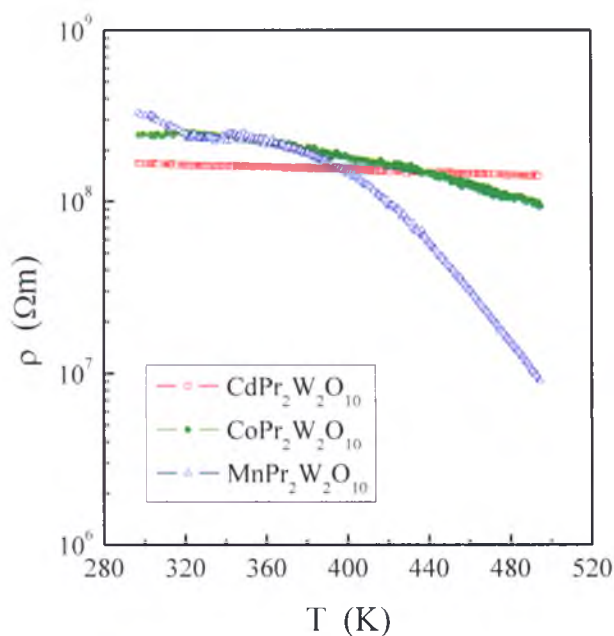
Badania właściwości fizycznych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ koncentrują się głównie na pomiarach podatności magnetycznej i namagnesowania w funkcji pola magnetycznego i temperatury, pomiarach elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz na pomiarach oporności elektrycznej właściwej i termosiły. Z uwagi na słabe przewodnictwo elektryczne tych związków wykonano również pomiary stałej dielektrycznej.

5.1. Badania elektryczne.

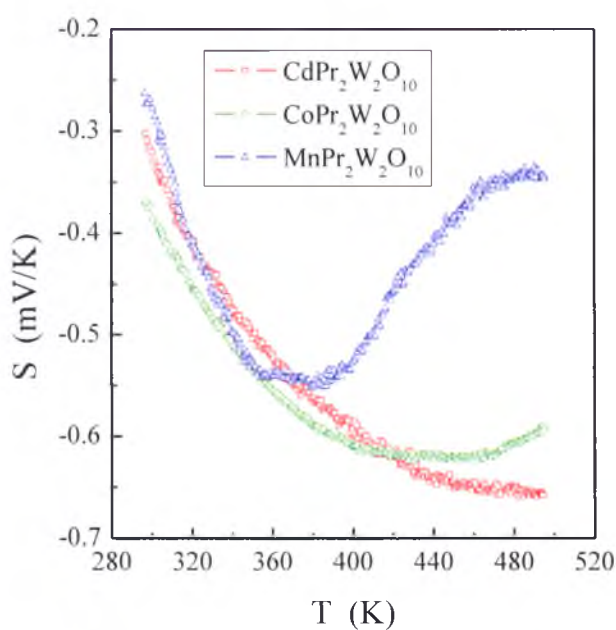
Badania właściwości elektrycznych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ obejmują pomiary oporności elektrycznej właściwej, termosiły i przenikalności dielektrycznej względnej oraz stratności.

5.1.1. Związki $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$).

Zależność oporności elektrycznej właściwej $\rho(T)$ w funkcji temperatury przedstawiona na rys. 27 ujawniła własności nieprzewodzące wszystkich badanych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, tj. gigantyczną wartość oporności elektrycznej $\rho > 10^8 \Omega\text{m}$ w temperaturze pokojowej (tabela 2) i słabą zależność ρ od temperatury dla związków $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, świadczącą o braku procesów aktywacyjnych nośników prądu elektrycznego [71]. Jedynie w przypadku $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ obserwuje się silniejszy proces aktywacyjny nośników prądu w temperaturze powyżej 400 K [71].

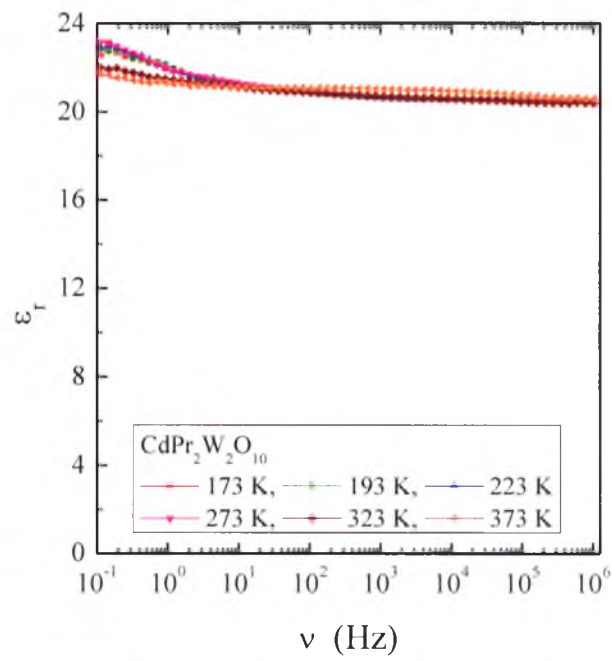


Rys. 27. Zależność oporności elektrycznej właściwej ρ w funkcji temperatury T w wolframianach $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$) [71].

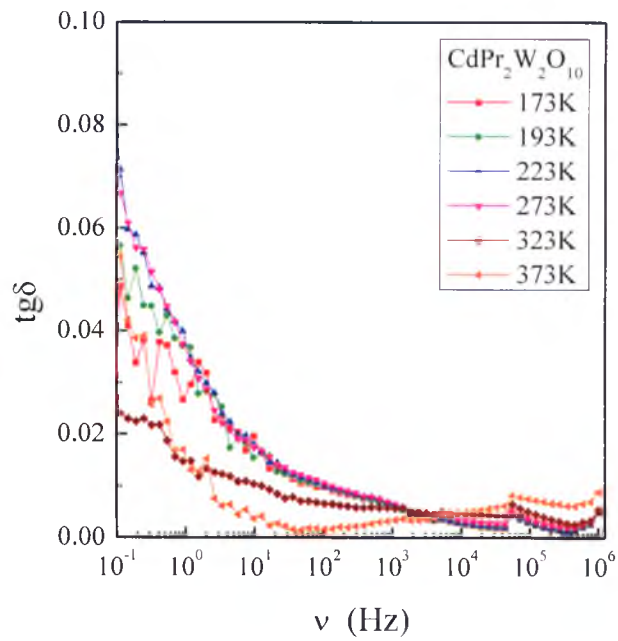


Rys. 28. Zależność termosily S w funkcji temperatury T w wolframianach $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$) [71].

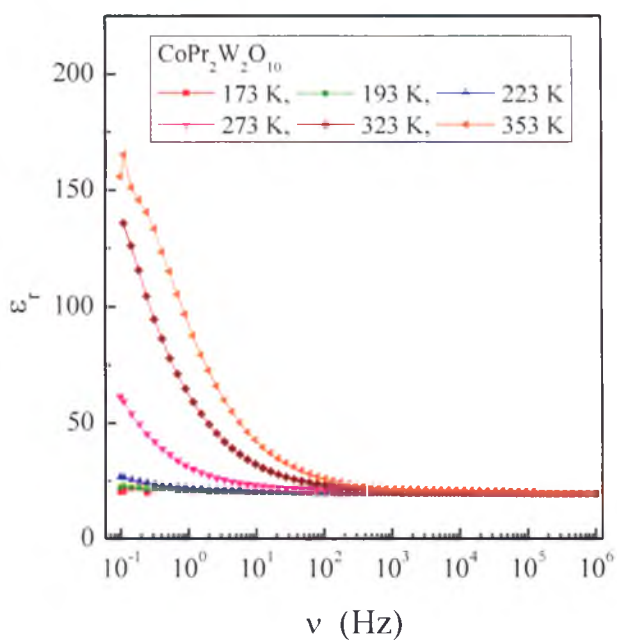
Ujemny znak termosily badanych wolframianów (rys. 28) sugeruje, że resztkowe przewodnictwo elektryczne jest związane z tlenowymi centrami wakansowymi typu donorowego [71].



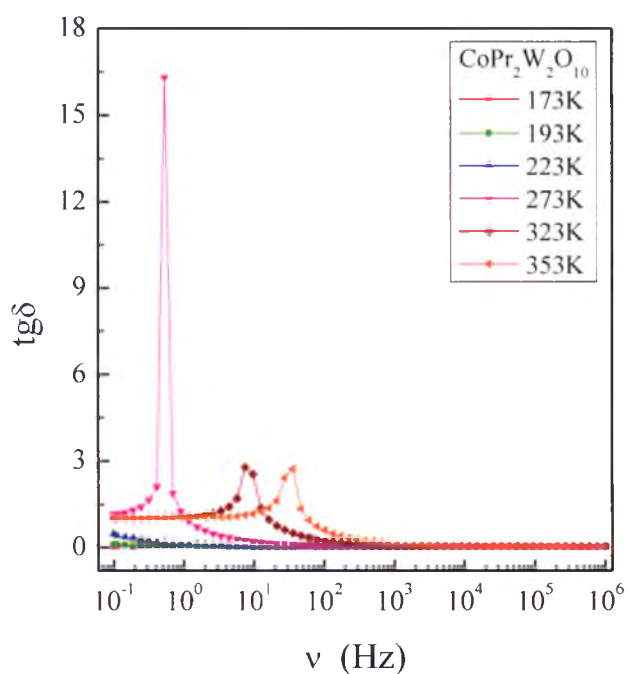
Rys. 29. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].



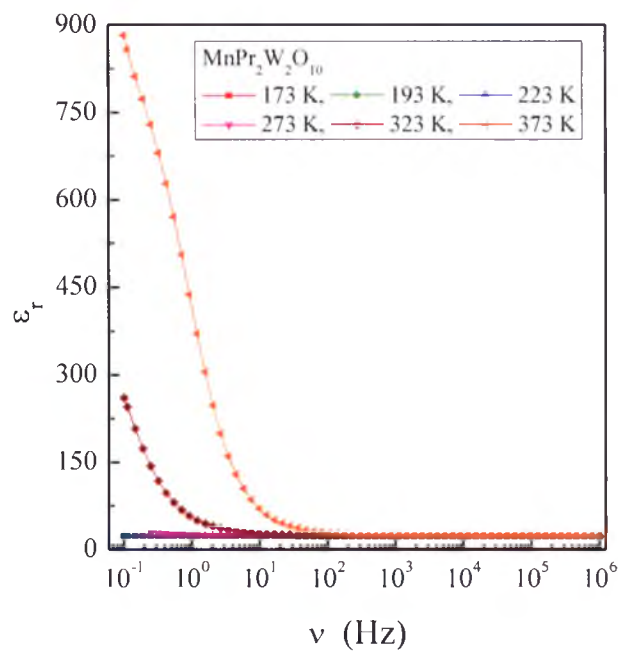
Rys. 30. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].



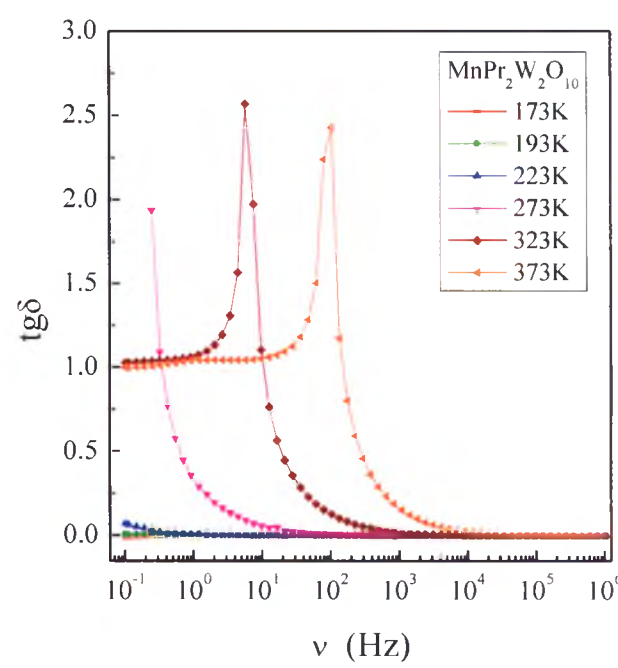
Rys. 31. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 353 K [71].



Rys. 32. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 353 K [71].



Rys. 33. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].



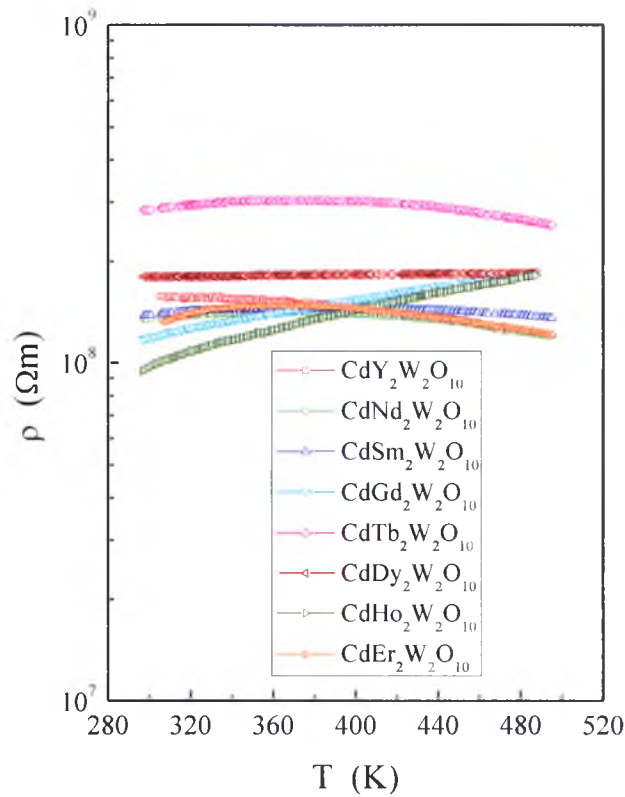
Rys. 34. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].

Zależności względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r i tangensa stratności $\tan\delta$ w funkcji częstotliwości ν przedstawione są odpowiednio na rys. 29 i 30 dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, na rys. 31 i 32 dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ oraz na rys. 33 i 34 dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ϵ_r nie przekracza wartości 24, nieznacznie maleje z częstotliwością oraz prawie nie zmienia się z temperaturą (rys. 29). Zachowanie takie jest typowe dla materiałów dielektrycznych i ferroelektrycznych [72]. Tangens stratności $\tan\delta$ tego związku (rys. 30) jest bliski zeru dla wyższych częstotliwości, natomiast dla niskich częstotliwości $\delta \leq 5^\circ$. Wyżej opisane własności przenikalności elektrycznej $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ są oczekiwane, ponieważ jony Cd^{2+} mają powłokę $3d$ wypełnioną, a elektrony jonów Pr^{3+} na powłoce $4f$ są ekranowane.

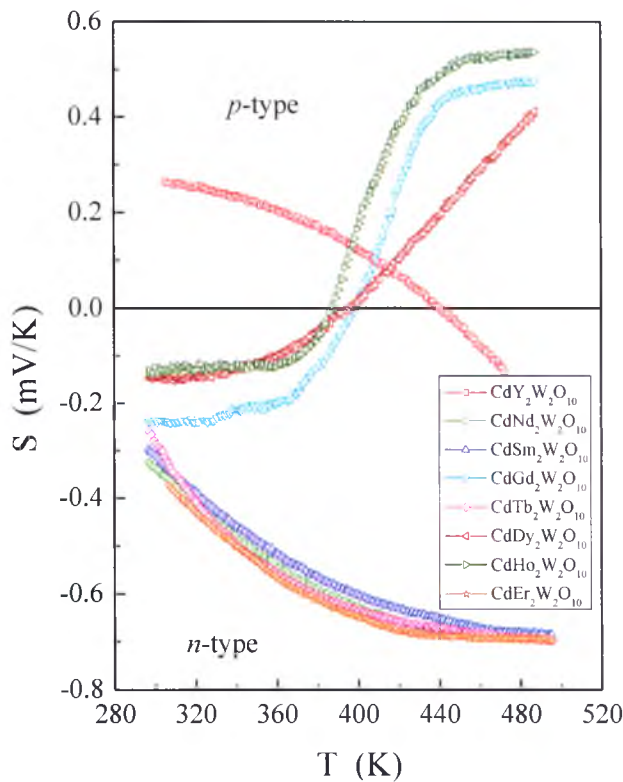
W przypadku związków $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zarówno ϵ_r jak i $\tan\delta$ ulegają silnej zmianie szczególnie dla $\nu < 10^3$ Hz. Dla częstotliwości $\nu = 10^{-1}$ Hz, ϵ_r osiąga wartość 156 dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i 884 dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze powyżej 353 K (rys. 31 i 33 oraz tabela 2). W obu przypadkach nie obserwuje się nasycenia. Z kolei $\tan\delta$ wykazuje dużą stratność już w temperaturze 273 K. Przyczyną tego może być fakt, że jony Co^{2+} i Mn^{2+} mają nieekranowane i niewypełnione powłoki $3d$. Jony te różnią się tylko liczbą niesparowanych elektronów na tej powłoce.

5.1.2. Związki $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er).

Zależność oporności elektrycznej właściwej $\rho(T)$ w funkcji temperatury przedstawiona na rys. 35 ujawniła własności nieprzewodzące wszystkich badanych wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er), tj. gigantyczną wartość oporności elektrycznej $\rho > 10^8 \Omega\text{m}$ w temperaturze pokojowej (tabela 3) i słabą zależność ρ od temperatury.



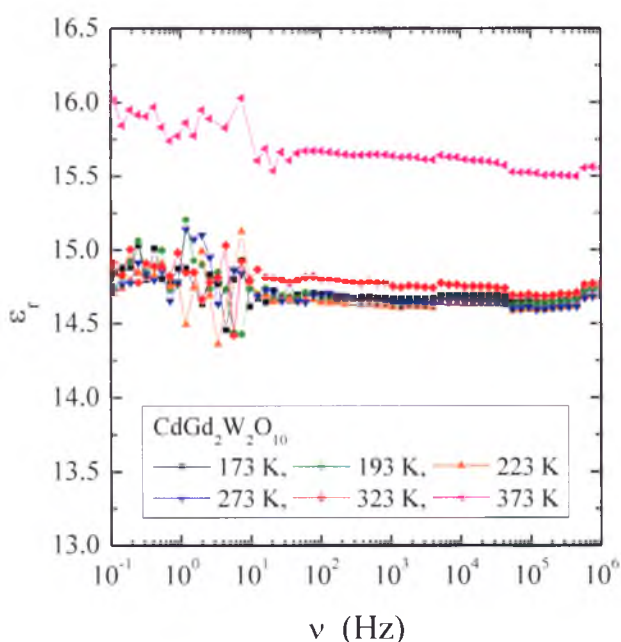
Rys. 35. Zależność oporności elektrycznej właściwej ρ w funkcji temperatury T w wolframianach $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) [73].



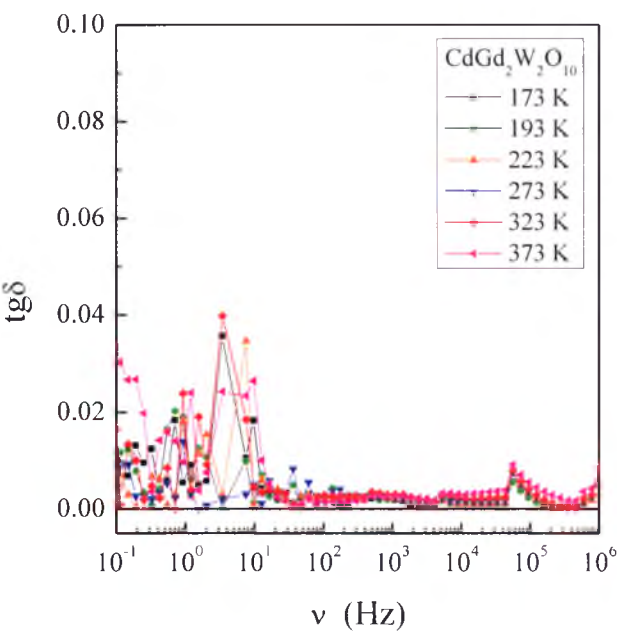
Rys. 36. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianach $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) [73].

Ujemny znak termosily pokazują wolframiany $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CdTb}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 38). Związek $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ujawnia zmianę znaku termosily z p na n w okolicy 440 K, natomiast związki $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CdDy}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ pokazują przejście n - p w przedziale temperatur 380-400 K (rys. 36). Duże wartości ρ typu p lub n są charakterystyczne dla resztkowego przewodnictwa elektrycznego związanego z poziomami wakansowymi odpowiednio typu kationowego bądź anionowego. Zmiana znaku $S(T)$ może być wynikiem różnych wartości energii aktywacji akceptorowych bądź donorowych poziomów wakansowych współistniejących w próbce [73].

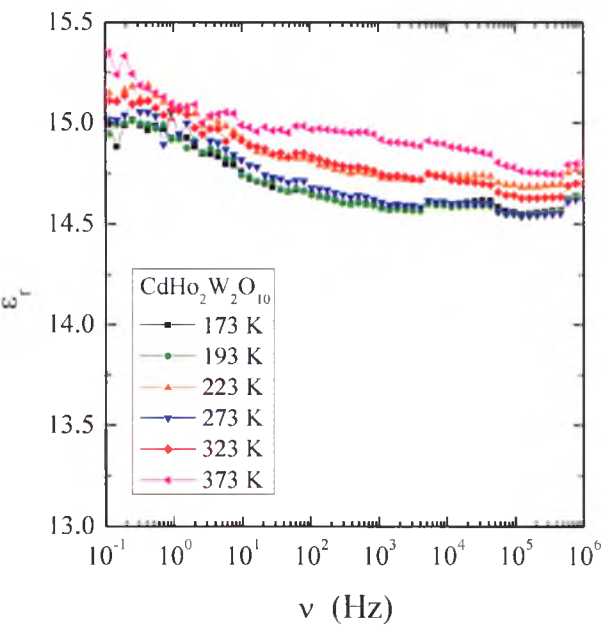
Zależności względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r i tangensa stratności $\tan\delta$ w funkcji częstotliwości ν przedstawione są odpowiednio na rys. 37 i 38 dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i na rys. 39 i 40 dla $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [73]. Dla pozostałych wolframianów pomiarów ϵ_r nie wykonywano, ponieważ różniły się one tylko jonami RE^{3+} , których elektrony na powłokach 4f są ekranowane.



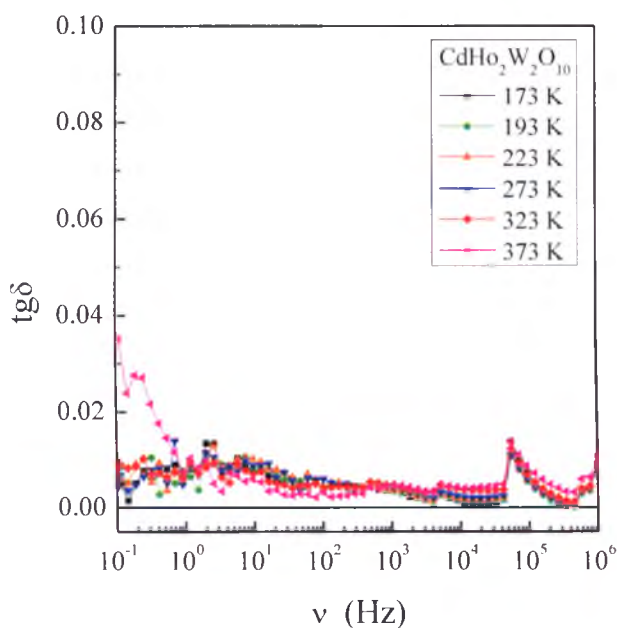
Rys. 37. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].



Rys. 38. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].



Rys. 39. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].



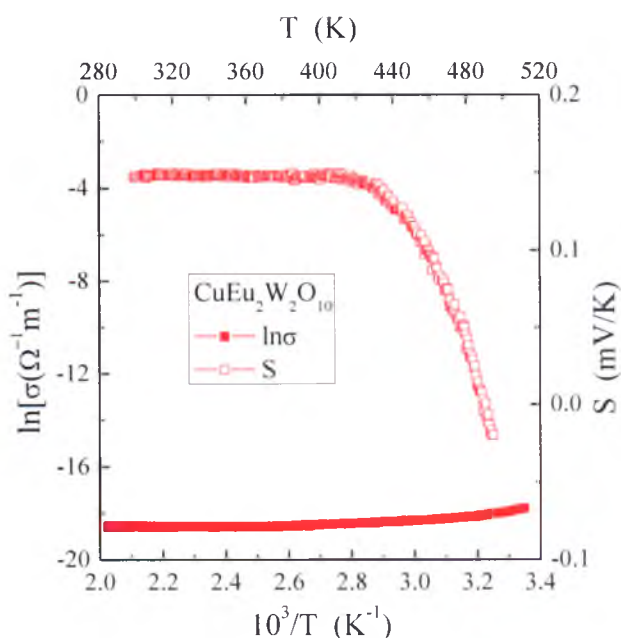
Rys. 40. Tangens stratności $tg\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $CdHo_2W_2O_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].

Z rysunków 37 i 39 widać, że $\epsilon_r \sim 15,5$ nieznacznie maleje ze wzrostem częstotliwości dla obu badanych wolframianów oraz nieznacznie rośnie ze wzrostem temperatury. Zachowanie takie zostało zaobserwowane również w przypadku innych ceramiek [72]. Wzrost ϵ_r w wyższych temperaturach może być związany z polaryzacją przestrzenną ładunku wynikającą z defektów bądź przypadkowo nakładających się sygnałów dielektrycznych pochodzących od słabych procesów relaksacyjnych. Tangens stratności $tg\delta$ przedstawiony na rys. 38 i 40 jest bliski zeru dla obu wolframianów. Jedynie dla niskich częstotliwości obserwuje się słabe maksimum na krzywych $tg\delta(\nu)$, które może być potwierdzeniem właściwości relaksacyjnych badanego materiału.

5.1.3. Związki $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$.

Rysunki 41 i 42 przedstawiają właściwości elektryczne wolframianów odpowiednio $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ [74]. Oba związki charakteryzują się

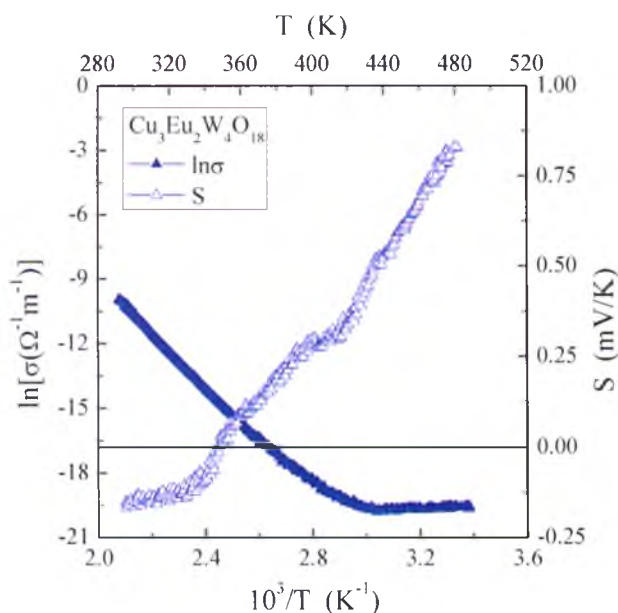
słabym dziurowym przewodnictwem elektrycznym, prawdopodobnie związanym z nadwyżką wakansów kationowych. Temperaturowa zależność przewodnictwa elektrycznego typu p wolframianu $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 41) jest charakterystyczna dla stanu nieprzewodzącego. W przedziale temperaturowym 280-520 K żaden proces aktywacyjny nośników prądu elektrycznego dla tego związku nie występuje. W przypadku wolframianu $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ jest obserwowany silny proces aktywacyjny typu Arrheniusa, charakteryzujący się dużą wartością energii aktywacji $E_a = 1.11$ eV i przewodnictwem dziurowym powyżej 350 K. Poniżej tej temperatury zmiana znaku termosiły z p na n jest obserwowana.



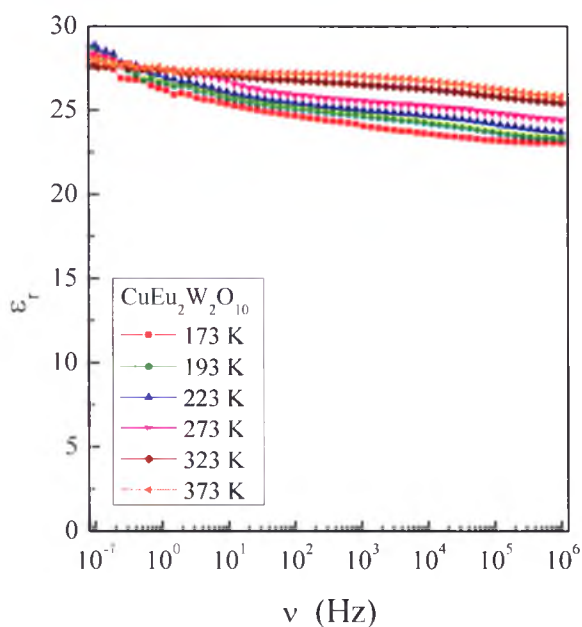
Rys. 41. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury oraz termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianie $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [74].

Rysunki 43-46 przedstawiają właściwości dielektryczne $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [74] zmierzone w przedziale częstotliwości 10^{-1} - 10^6 Hz w temperaturach 173, 193, 223, 273, 323, 353 i 373 K. Dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ obserwuje się wartość przenikalności elektrycznej $\epsilon_r \sim 29$ (rys. 43), która nieznacznie maleje z częstotliwością i prawie nie zmienia się z temperaturą. Tangens stratności $\tan\delta$ dla tego związku (rys. 44) jest bliski zeru dla wyższych

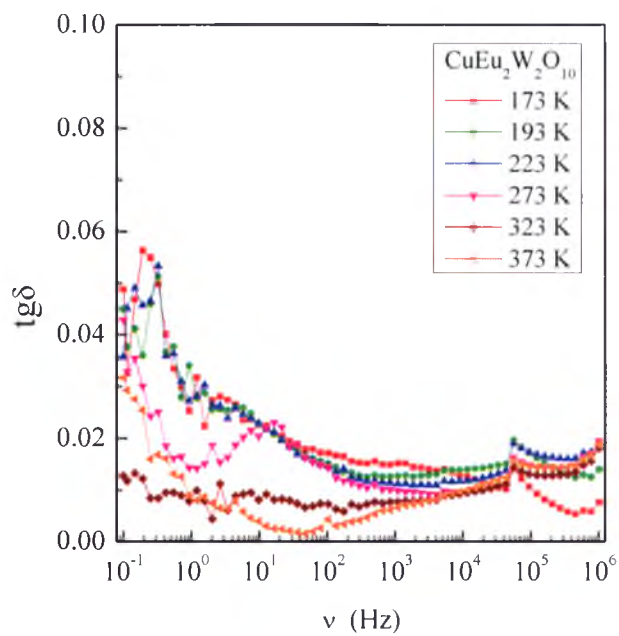
częstotliwości oraz wykazuje niewielką stratność poniżej $\delta = 3,5^\circ$ dla niskich częstotliwości. W przypadku $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ obserwuje się silną zmianę zarówno ϵ_r (rys. 45), jak i $\text{tg}\delta$ (rys. 46) poniżej częstotliwości $\nu = 10^2$ Hz i powyżej temperatury pokojowej, wynikającą z wyższej koncentracji jonów Cu^{2+} w molekuale. Wartości ϵ_r i δ wynoszą odpowiednio 217 oraz 78° .



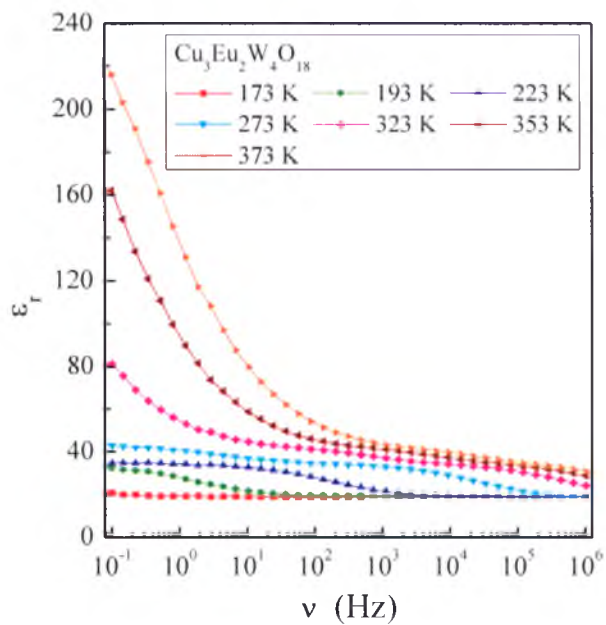
Rys. 42. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury oraz termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianie $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [74].



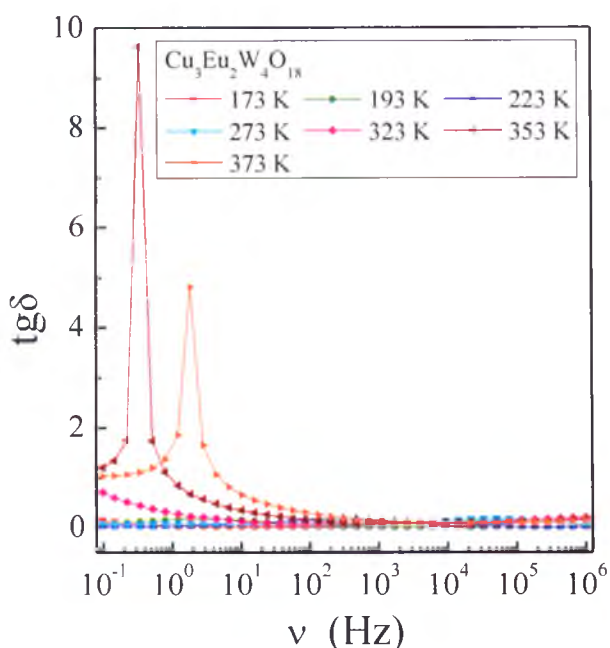
Rys. 43. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [74].



Rys. 44. Tangens stratności $tg\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $CuEu_2W_2O_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [74].



Rys. 45. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323, 353$ i 373 K [74].



Rys. 46. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323, 353$ i 373 K [74].

5.2. Badania magnetyczne.

Badania właściwości magnetycznych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ obejmują pomiary podatności magnetycznej stałopolowej oraz namagnesowania.

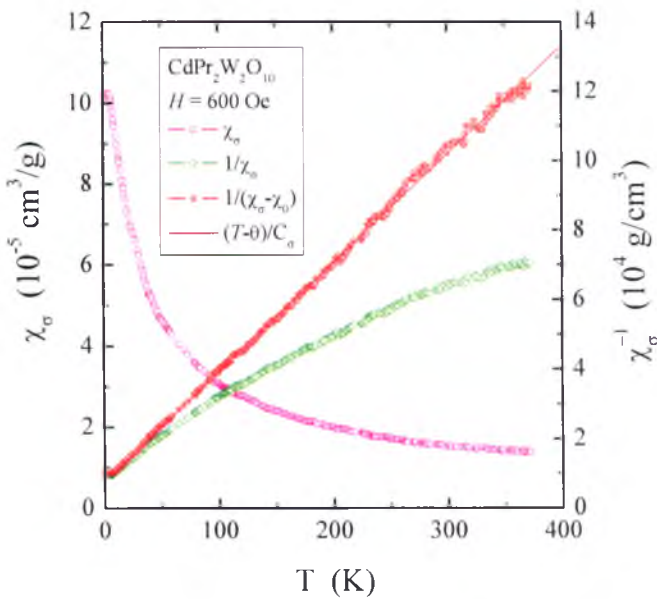
5.2.1. Związki $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$).

Zależności podatności magnetycznej stałopolowej $\chi_\sigma(T)$ i jej odwrotności $1/\chi_\sigma(T)$ w funkcji temperatury [71] ujawniły własności paramagnetyczne dla wolframianów $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 47) i $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 48) oraz ferrimagnetyczne sprzężenie momentów magnetycznych dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 49), widoczne w odchyleniu krzywej $1/\chi_\sigma(T)$ w dół poniżej temperatury Curie $T_C = 45$ K, typowe dla oddziaływań magnetycznych dalekiego zasięgu. Z drugiej strony wszystkie badane wolframiany mają ujemną wartość

paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa θ , charakterystyczną dla oddziaływań antyferromagnetycznych krótkiego zasięgu (tabela 2).

Tabela 2. Elektryczne i magnetyczne parametry wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$): C_σ jest stałą Curie, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym, θ jest temperaturą Curie-Weissa, χ_0 jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury, ρ jest opornością elektryczną właściwą w 300 K, S jest współczynnikiem Seebecka w 300 K i ε_r jest względną przenikalnością elektryczną w 373 K dla częstotliwości $\nu = 0.1$ Hz [71].

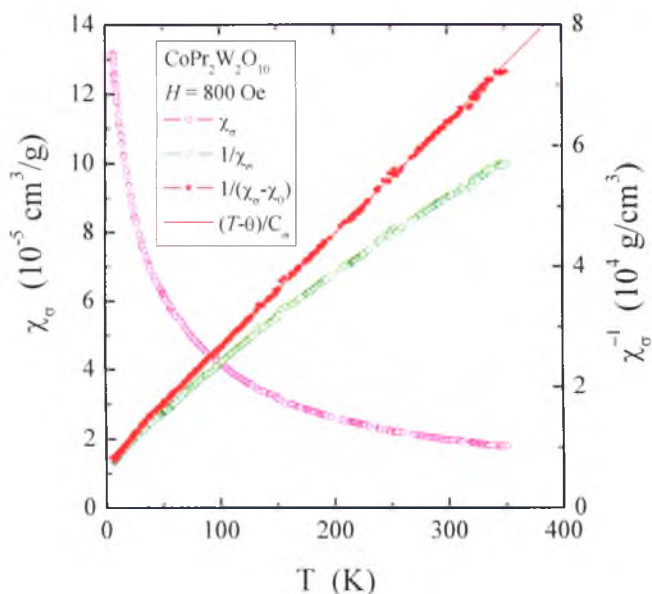
Związek	Pomiary magnetyczne				Pomiary elektryczne		
	C_σ	μ_{eff}	θ	χ_0	$\rho_{(300\text{ K})}$	$S_{(300\text{ K})}$	$\varepsilon_{\text{r}(373\text{ K})}$
	($\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)	($\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$)	(K)	(cm^3/g)	(Ωm)	($\mu\text{V/K}$)	
$\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$3.196\cdot 10^{-3}$	4.86	-26.8	$5.931\cdot 10^{-6}$	$1.64\cdot 10^8$	-321	22
$\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$5.34\cdot 10^{-3}$	6.09	-40.8	$3.701\cdot 10^{-6}$	$2.45\cdot 10^8$	-374	156
$\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$5.274\cdot 10^{-2}$	6.04	-16.0	$4.581\cdot 10^{-6}$	$3.14\cdot 10^8$	-269	884



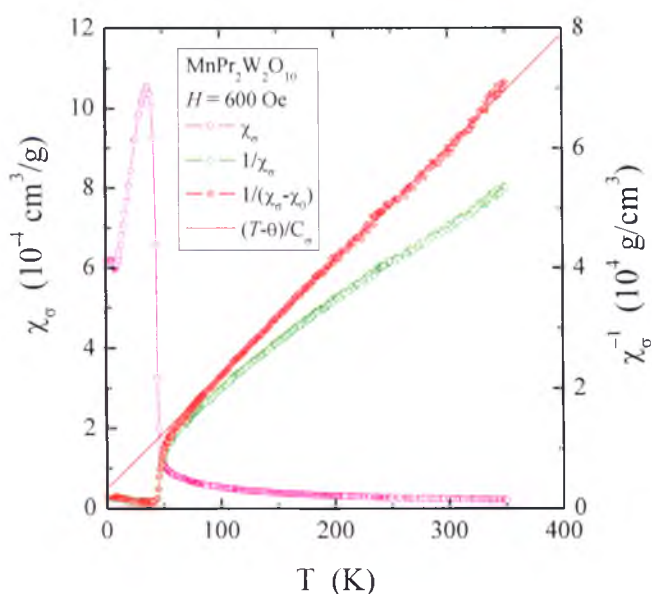
Rys. 47. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 600$ Oe [71].

Dodatnia wartość przyczynku podatności magnetycznej niezależnego od temperatury χ_0 (tabela 2), wyznaczona w obszarze stosowalności prawa Curie-Weissa (linia czerwona na rys. 47-49), może pochodzić od paramagnetyzmu Van Vlecka, ponieważ badane wolframiany są izolatorami. W ogólności χ_0

zależy od diamagnetycznego przyczynku orbitalnego, diamagnetyzmu Landaua dla metali, paramagnetyzmu Pauliego dla metali i Van Vlecka dla izolatorów [30] oraz innych przyczynków [31].



Rys. 48. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 800$ Oe [71].

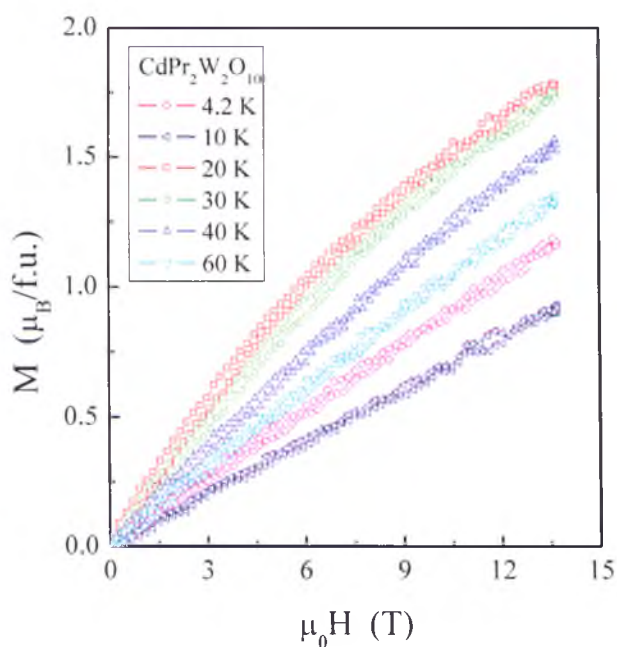


Rys. 49. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 600$ Oe [71].

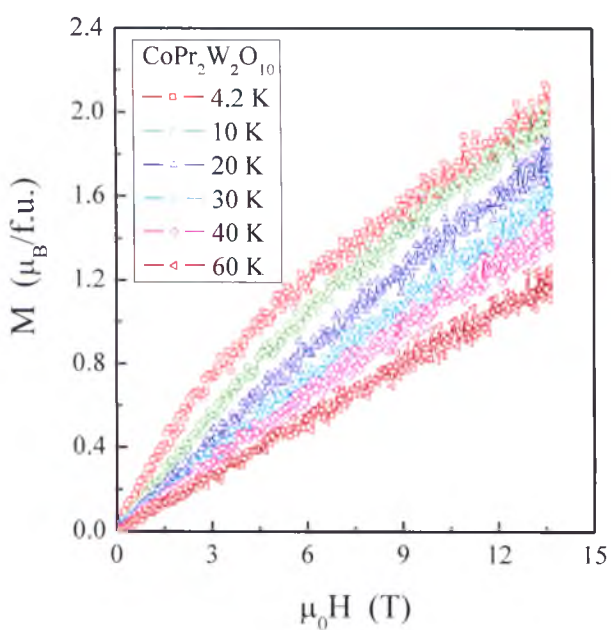
Doświadczalne wartości efektywnych momentów magnetycznych zostały wyliczone na podstawie równania: $\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{MC_{\sigma}}$, gdzie M jest masą molową, a C_{σ} jest stałą Curie wyznaczoną z nachylenia odwrotności podatności ($1/\chi_{\sigma}$) w obszarze wysokotemperaturowym (tabela 2). Dla wolframianów $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ wartości μ_{eff} są całkiem bliskie ich teoretycznym wartościom wyliczonym odpowiednio na podstawie wzorów: $p_{\text{eff}} = \sqrt{2}p_{\text{Pr}}$ i $p_{\text{eff}} = \sqrt{p_{\text{Co}}^2 + 2p_{\text{Pr}}^2}$ [75], gdzie $p_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$ jest efektywną liczbą magnetonów Bohra [33], J jest wypadkowym momentem pędu i g jest czynnikiem Landégo. Ponieważ sprzężenie JLS pracuje dobrze tylko dla ekranowanych powłok $4f$ pierwiastków ziem rzadkich, natomiast źle dla nieekranowanych powłok $3d$ pierwiastków metali przejściowych [75], dlatego do obliczeń wartości p_{eff} wykorzystano tylko efektywne spinowe liczby kwantowe, które dla jonów Co i Mn wynoszą odpowiednio $3/2$ i $5/2$. Wartości te wzięto z pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego omówionego w rozdziale 5.3.

W przypadku wolframianu $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ efektywny moment magnetyczny jest zbliżony do jego spinowej wartości dla jonu Mn^{2+} , dla którego $g = 1,995$ zostało oszacowane na podstawie dekonwolucji pierwszej pochodnej sygnału EPR do pięciu linii gaussowskich wchodzących w skład superpozycji. Uzyskany w ten sposób moment magnetyczny dla jonu Mn^{2+} wynosi $5,91 \mu_B/\text{f.u.}$, który jest porównywalny z wartością momentu magnetycznego $6,3 \mu_B/\text{f.u.}$ otrzymanego z pomiarów namagnesowania.

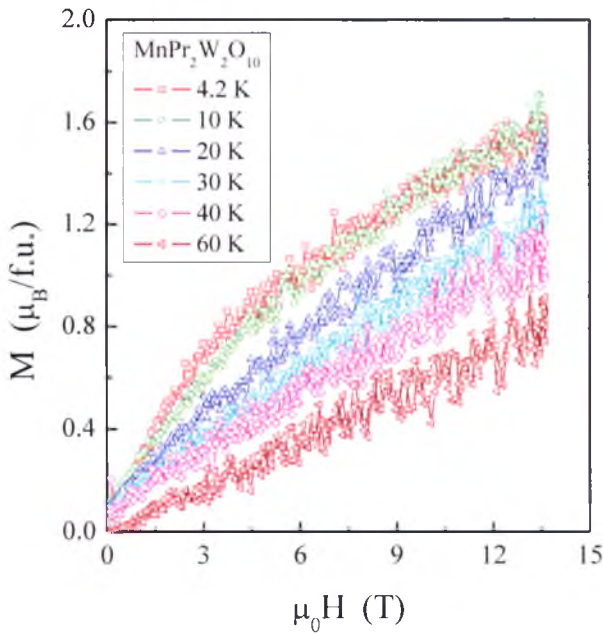
Izotermy magnetyczne dla wolframianów $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 50) $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 51) i $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 52) zmierzone w polu magnetycznym do 14 T oraz w temperaturach 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K są zbliżone do uniwersalnej krzywej Brillouina, charakterystycznej dla paramagnetycznej odpowiedzi na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne [76]. Jednak ich kształt wskazuje, że badane wolframiany są dalekie od stanu nasycenia.



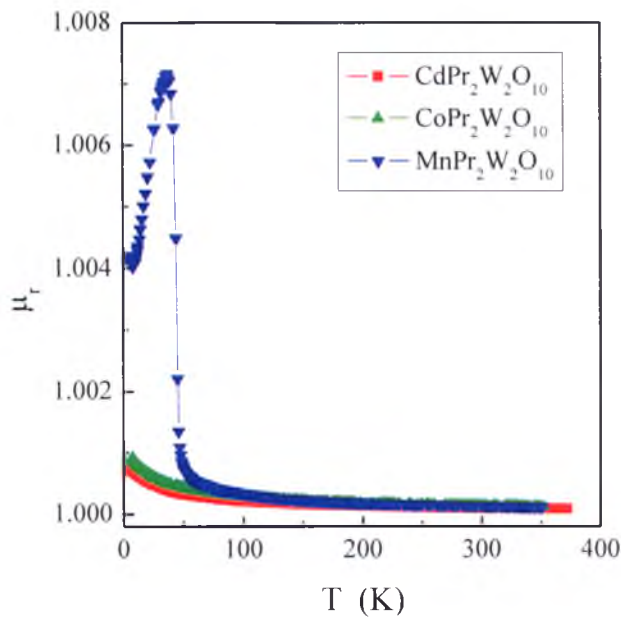
Rys. 50. Namagnesowanie M w funkcji indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze: 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [71].



Rys. 51. Namagnesowanie M w funkcji indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze: 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [71].



Rys. 52. Namagnesowanie M w funkcji indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ dla $MnPr_2W_2O_{10}$ w temperaturze: 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [71].



Rys. 53. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$).

Przedstawione na rys. 47-49 zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$) są w istocie zależnościami przenikalności magnetycznej względnej, którą można przeliczyć

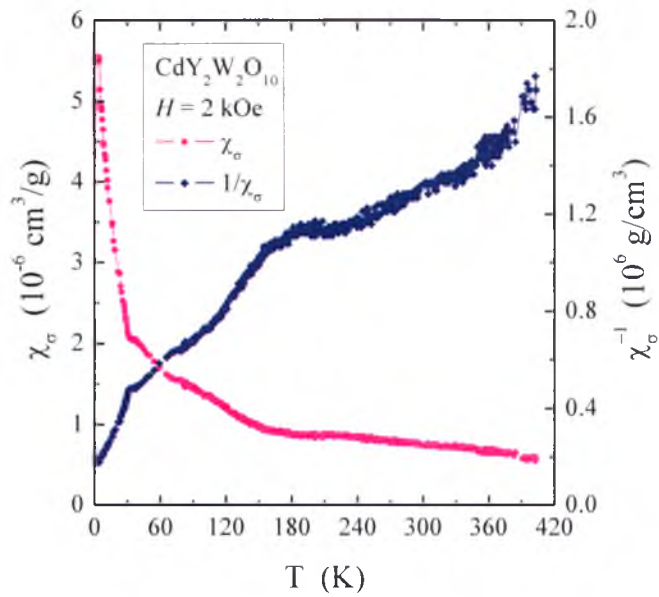
według wzoru (5): $\mu_r = \chi_v + 1 = \rho \cdot \chi_\sigma + 1$, gdzie χ_v jest podatnością objętościową bezwymiarową, χ_σ jest podatnością właściwą wyrażoną w cm^3/g i ρ jest gęstością próbki wyrażoną w g/cm^3 . Dla średnich gęstości zmierzonych, które wynoszą 7,19, 7,00 i 6,82 odpowiednio dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [41], uzyskane wartości $\mu_r \sim 1,0072$ są typowe dla paramagnetyków [71] (rys. 53).

Tabela 3. Elektryczne i magnetyczne parametry wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er): C_σ jest stałą Curie, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym, θ jest temperaturą Curie-Weissa, χ_0 jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury, M jest namagnesowaniem w 4.2 K i w 14 T, ρ jest opornością elektryczną właściwą w 300 K, S jest współczynnikiem Seebecka w 300 K [73].

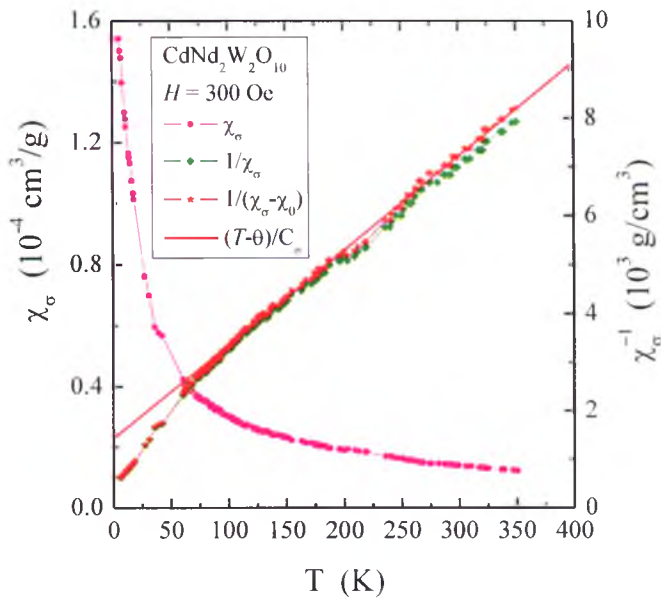
Związek	Pomiary magnetyczne					Pomiary elektryczne	
	C_σ	μ_{eff}	θ	χ_0	M	$S_{(300\text{ K})}$	$\rho_{(300\text{ K})}$
	(K·cm ³ /g)	($\mu_B/\text{f.u.}$)	(K)	(cm ³ /g)	($\mu_B/\text{f.u.}$)	($\mu\text{V}/\text{K}$)	(Ωm)
$\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	-	-	-	-	-0.006	266	$1.59 \cdot 10^8$
$\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$5.181 \cdot 10^{-3}$	6.21	-75.2	$4.241 \cdot 10^{-7}$	3.219	-338	$1.36 \cdot 10^8$
$\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	-	-	-	-	0.206	-310	$1.39 \cdot 10^8$
$\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$1.714 \cdot 10^{-2}$	11.45	-3.0	$-1.482 \cdot 10^{-6}$	15.294	-235	$1.19 \cdot 10^8$
$\text{CdTb}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$2.601 \cdot 10^{-2}$	14.12	-9.8	$1.734 \cdot 10^{-6}$	11.162	-285	$2.86 \cdot 10^8$
$\text{CdDy}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$2.708 \cdot 10^{-2}$	14.47	-0.4	$1.772 \cdot 10^{-5}$	11.579	-144	$1.81 \cdot 10^8$
$\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$3.006 \cdot 10^{-2}$	15.28	-12.0	$1.576 \cdot 10^{-6}$	9.063	-125	$9.68 \cdot 10^7$
$\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	$2.473 \cdot 10^{-2}$	13.89	-14.5	$5.902 \cdot 10^{-7}$	12.042	-388	$1.33 \cdot 10^8$

5.2.2. Związki $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er).

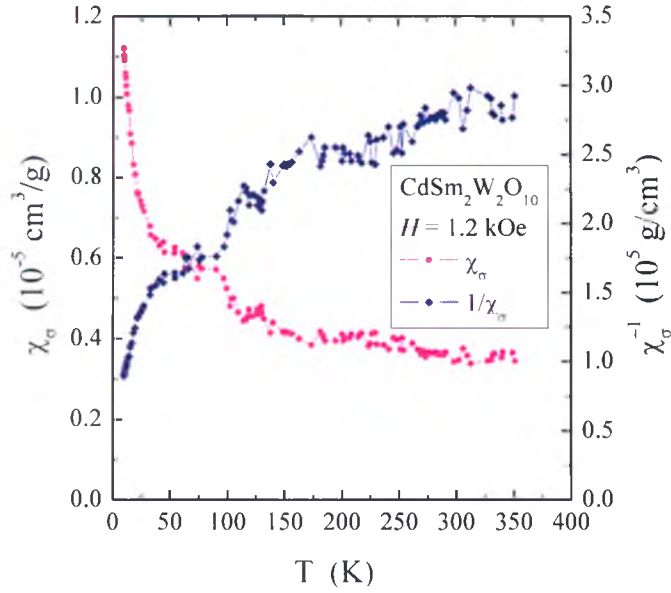
Zależności podatności magnetycznej stałopolowej $\chi_\sigma(T)$ i jej odwrotności $1/\chi_\sigma(T)$ w funkcji temperatury [73] przedstawione na rys. 54-61 ujawniły własności paramagnetyczne dla wszystkich wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er). Z drugiej strony wszystkie badane wolframiany mają ujemną wartość paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa θ , charakterystyczną dla oddziaływań antyferromagnetycznych krótkiego zasięgu (tabela 3).



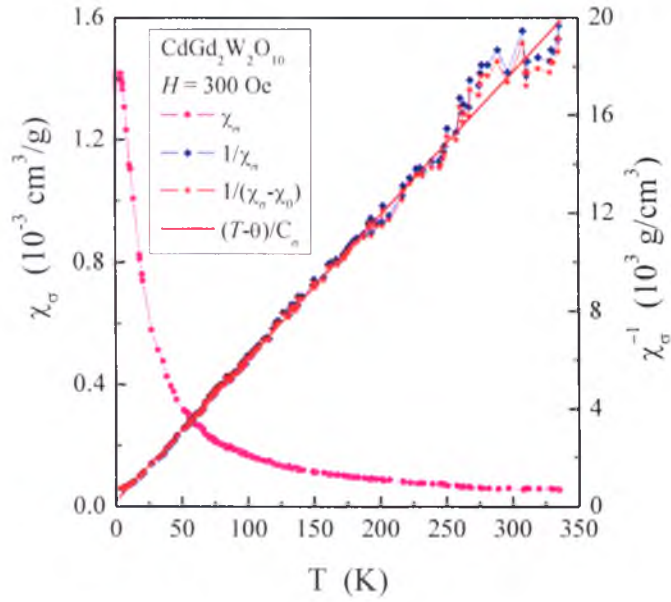
Rys. 54. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$ i $1/\chi_\sigma(T)$ dla $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 2 \text{ kOe}$ Nieliniowa zależność $1/\chi_\sigma(T)$ wskazuje na brak obszaru Curie-Weissa [73].



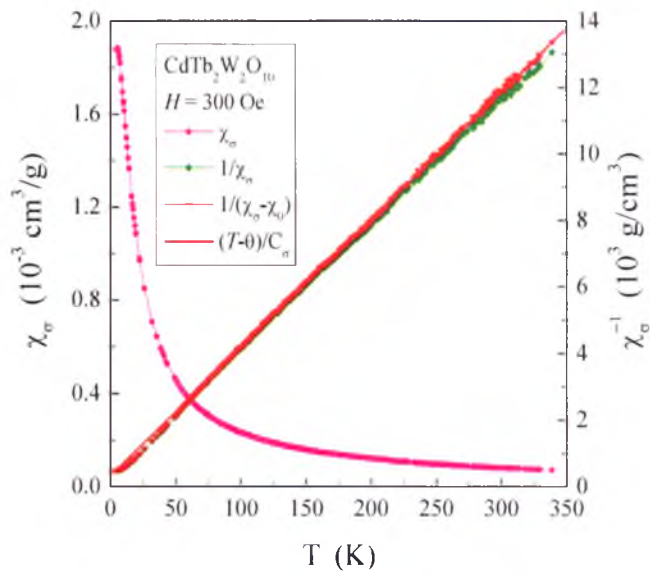
Rys. 55. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300 \text{ Oe}$ [73].



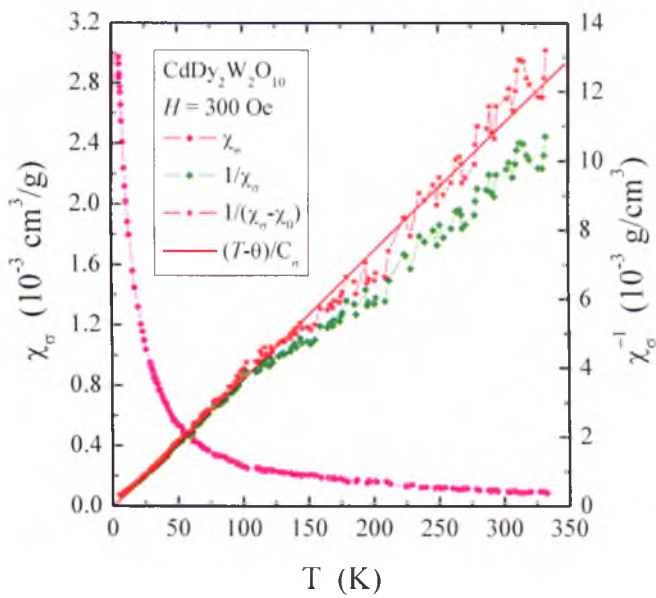
Rys. 56. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$ i $1/\chi_\sigma(T)$ dla $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 1.2$ kOe. Nieliniowa zależność $1/\chi_\sigma(T)$ wskazuje na brak obszaru Curie-Weissa [73].



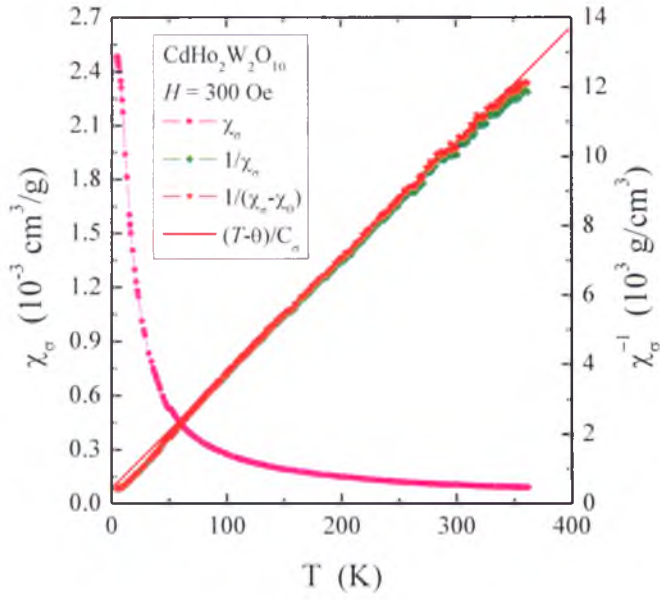
Rys. 57. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].



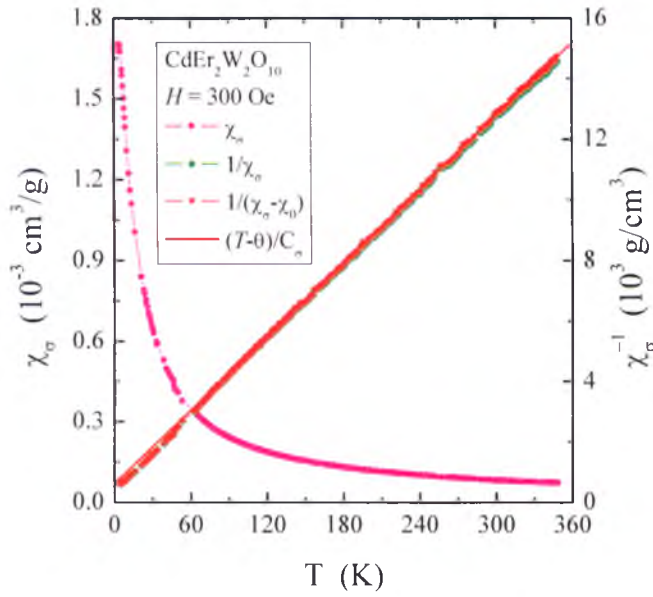
Rys. 58. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdTb}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].



Rys. 59. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdDy}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].



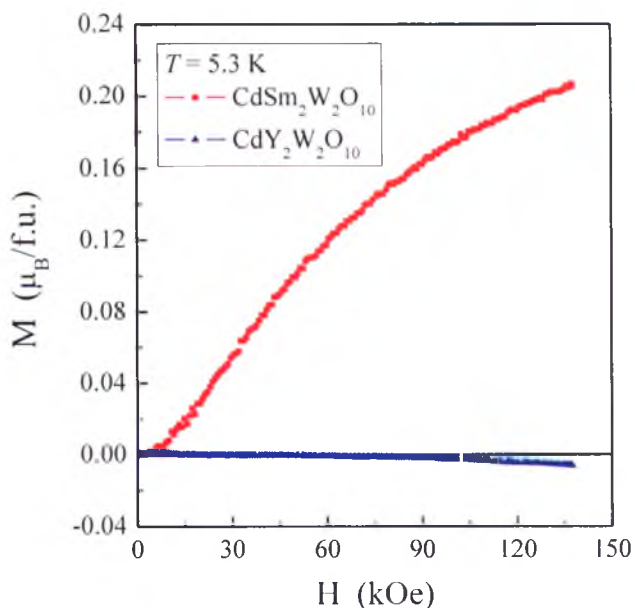
Rys. 60. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].



Rys. 61. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].

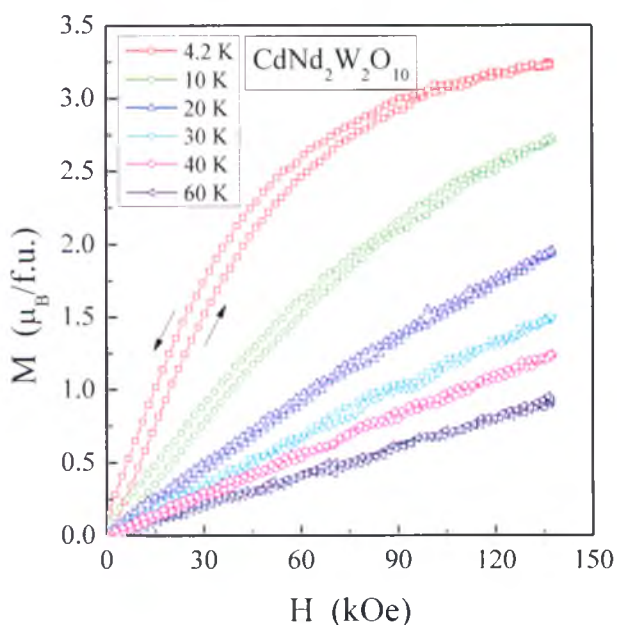
Dodatnia wartość przyczynku podatności magnetycznej niezależnego od temperatury χ_0 dla wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (RE = Nd, Tb-Er) (tabela 3),

wyznaczona w obszarze stosowalności prawa Curie-Weissa (linia czerwona na rys. 55 i 58-61), może pochodzić od paramagnetyzmu Van Vlecka, ponieważ badane wolframiany są izolatorami. Dla wolframianów $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 54) i $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 56) wartości χ_0 nie wyznaczono z powodu braku obszaru Curie-Weissa i małej wartości podatności magnetycznej $\chi_\sigma \sim 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$. Przyczyna takiego zachowania może tkwić w odległościach poziomów energetycznych w multipletach jonów Y^{3+} i Sm^{3+} , które są porównywalne z energią termiczną kT , co powoduje, że nie wszystkie atomy są w swoich stanach podstawowych. Takie poziomy powyżej stanu podstawowego nie dają wkładu do podatności magnetycznej [32]. Podobne zachowanie zaobserwowano dla wolframianów Sm_2WO_6 [77], Eu_2WO_6 [77] i $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [75]. Wartość ujemną χ_0 zaobserwowano jedynie dla wolframianu $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 57), która może pochodzić tylko od diamagnetycznego przyczynku orbitalnego, ponieważ wolframian ten jest izolatorem.



Rys. 62. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 5.3 K [73].

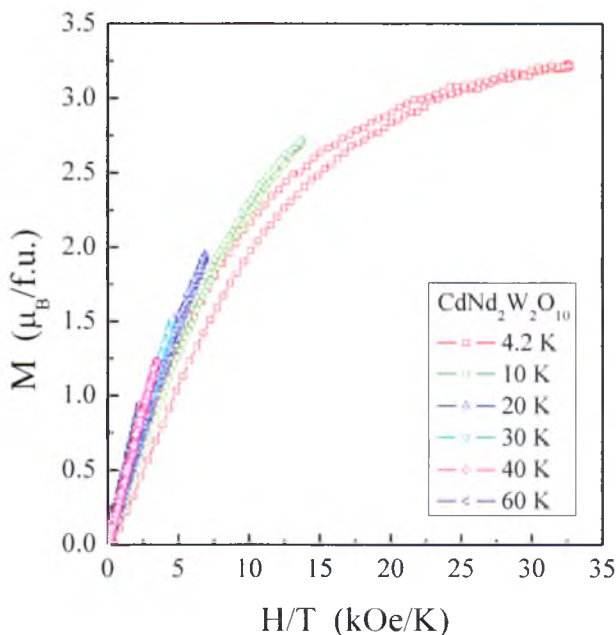
Doświadczalne wartości efektywnych momentów magnetycznych wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd-Er}$) zamieszczone w tabeli 3 są bliskie wartościom teoretycznym tych momentów dla jonów RE^{3+} .



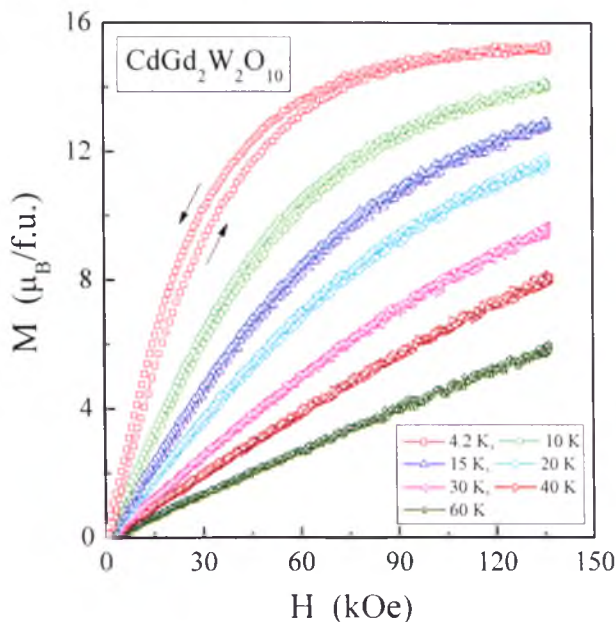
Rys. 63. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [73].

Wyniki pomiarów namagnesowania dla wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) przedstawione są na rys. 62-71 i w tabeli 3. Izotermy magnetyczne zmierzone w temperaturze 5,3 K pokazują tylko diamagnetyczne zachowanie dla wolframianu $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 62) i słaby paramagnetyzm dla $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 62), które są w korelacji do pomiarów podatności magnetycznej tych związków przedstawionych na rys. 54 i 56. Izotermy magnetyczne wolframianów $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 63 i 64) i $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 65 i 66) zmierzone w temperaturze 4,2 K są typowe dla uniwersalnej krzywej Brillouina, charakterystycznej dla paramagnetycznej odpowiedzi na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne [76]. Izotermy te pokazują także wąskie pętle histerezy bez remanencji i pola koercji. Ze wzrostem temperatury histereza ta zanika i powyżej 30 K zależność $M(H)$ przyjmuje kształt linii prostej.

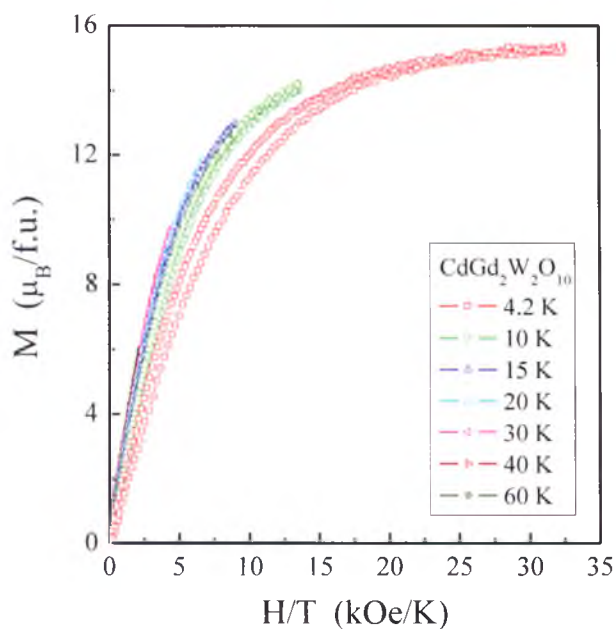
W układzie zredukowanym (H/T) pętle zmierzone w temperaturach 4,2, 10, 15, 20, 30, 40 i 60 K dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 64) i $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 66) układają się prawie na jednej krzywej $M(H/T)$, co jest charakterystyczne dla zachowania podobnego do superparamagnetyzmu [29].



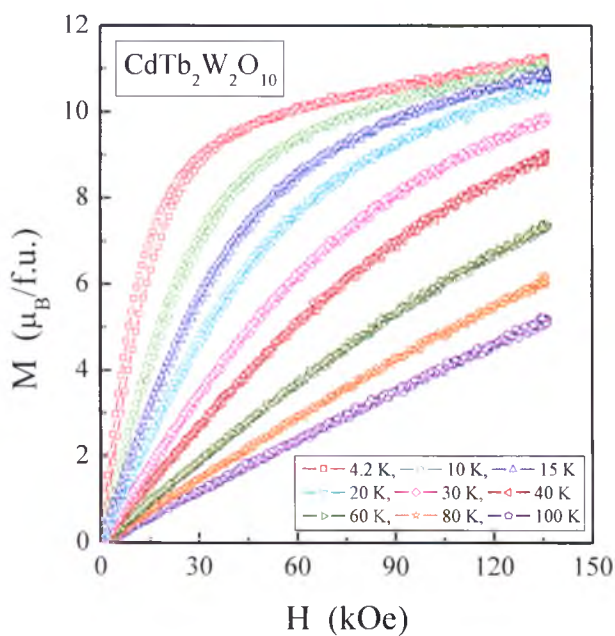
Rys. 64. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [73].



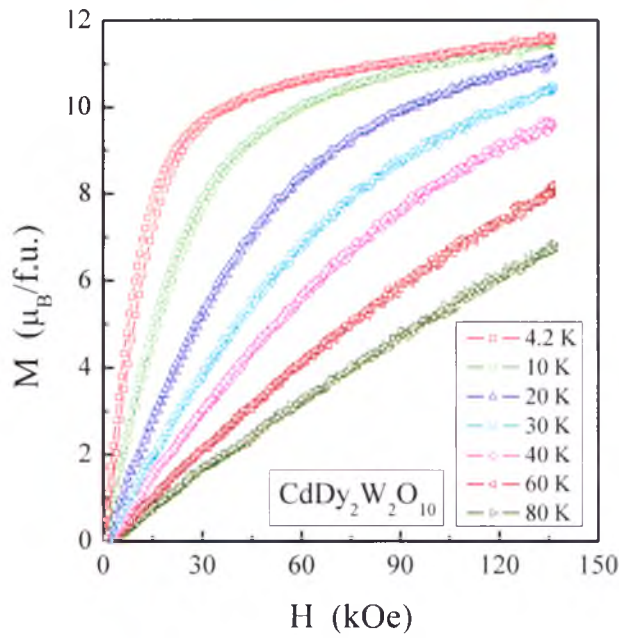
Rys. 65. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40 i 60 K [73].



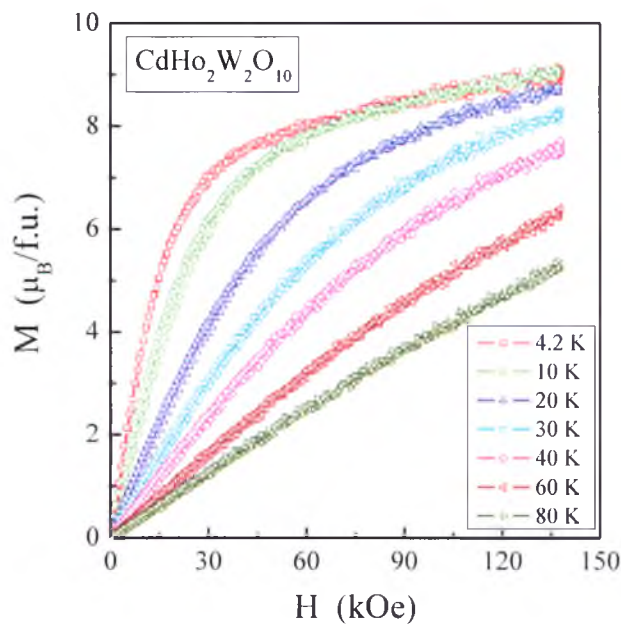
Rys. 66. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40 i 60 K [73].



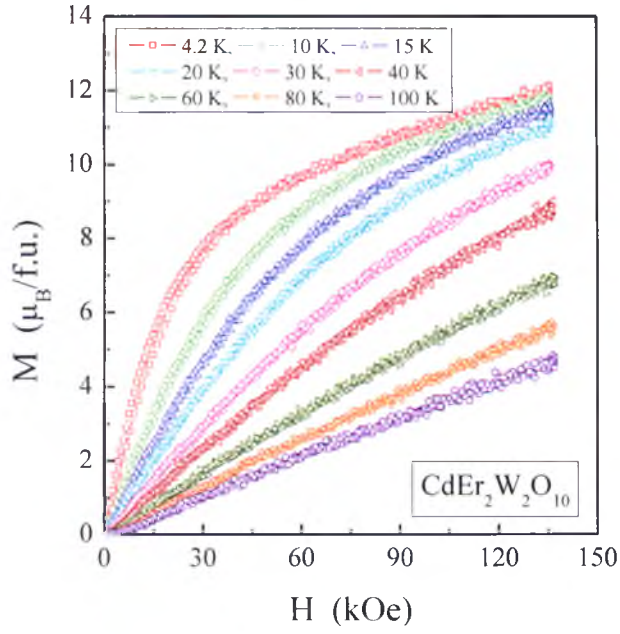
Rys. 67. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdTb}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 i 100 K [73].



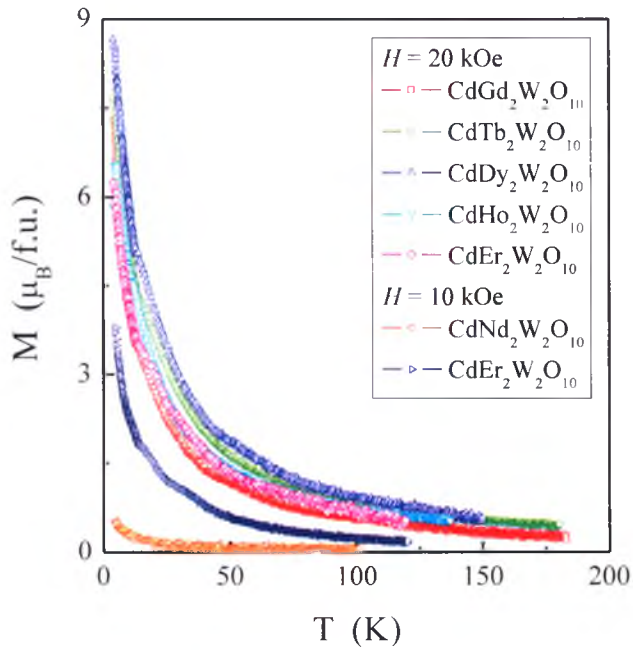
Rys. 68. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdDy}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40, 60 i 80 K [73].



Rys. 69. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40, 60 i 80 K [73].



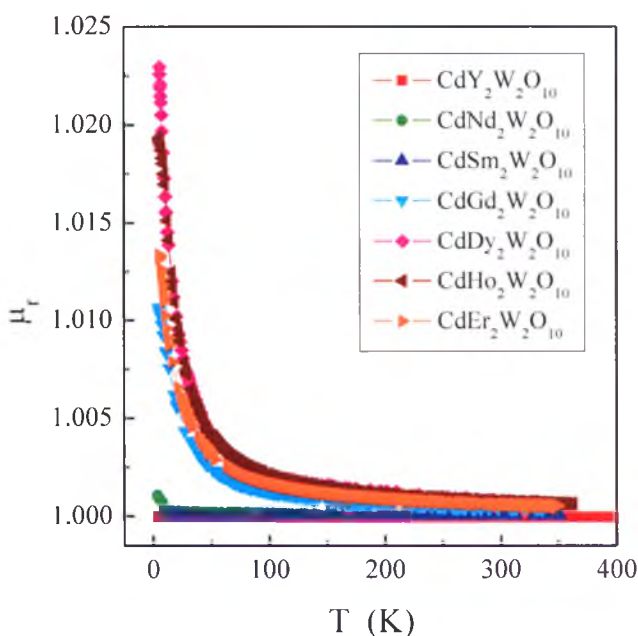
Rys. 70. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 i 100 K [73].



Rys. 71. Namagnesowanie M w funkcji temperatury T dla $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd-Er}$) w polu magnetycznym $H = 10$ i 20 kOe [73].

Izotermy wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Tb-Er}$) przedstawione na rys. 67-70 pokazują odchylenia od krzywej Brillouina świadczące o silnej anizotropii i znaczącym przyczynku orbitalnym do momentu magnetycznego. Podobne zachowanie zostało znalezione w wolframianach RE_2WO_6 i $(\text{Co,Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [75,78]. Rysunek 71 przedstawia temperaturowe zależności namagnesowania dla wolframianów $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzone w polu magnetycznym $H = 10$ kOe i dla wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Gd-Er}$) zmierzone w polu magnetycznym $H = 20$ kOe. Przebiegi te są charakterystyczne dla zachowania paramagnetycznego.

Przedstawione na rys. 57-61 zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y, Nd, Sm, Gd-Er}$), przeliczone według wzoru (5) odpowiadają temperaturowym zależnościom przenikalności magnetycznej względnej μ_r . Do obliczeń μ_r wzięto gęstości badanych związków z pracy [51]. Uzyskane wartości $\mu_r \sim 1,023$ są typowe dla paramagnetyków [71] (rys. 72).



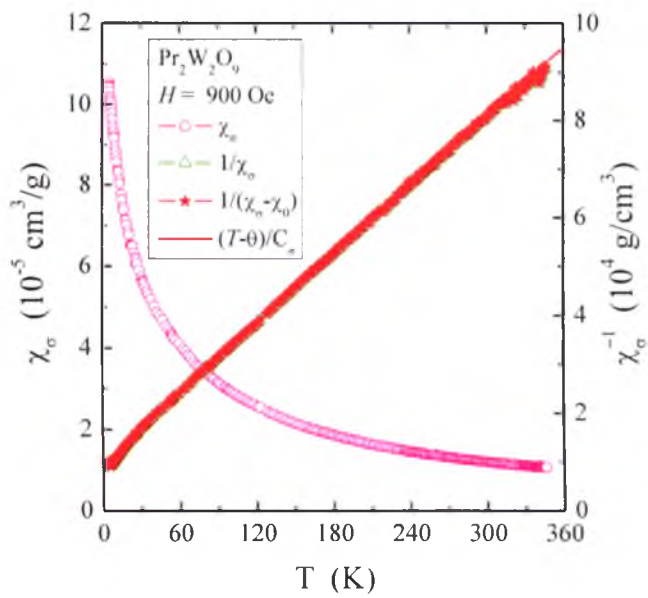
Rys. 72. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y, Nd, Sm, Gd-Er}$).

5.2.3. Związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$).

Zależności podatności magnetycznej stałopolowej $\chi_\sigma(T)$ i jej odwrotności $1/\chi_\sigma(T)$ w funkcji temperatury [79] przedstawione na rys. 73-76 i w tabeli 4 ujawniły właściwości paramagnetyczne dla wszystkich wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$). Wolframiany $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (rys.73), $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (rys. 74) i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (rys. 76) mają zarówno ujemne wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa θ , jak i dodatnie wartości przyczynku podatności magnetycznej niezależnego od temperatury χ_0 (tabela 4). Sugerują one z jednej strony krótkozasięgowe oddziaływania antyferromagnetyczne poniżej temperatury 4,2 K a z drugiej orbitalny diamagnetyzm i paramagnetyzm Van Vlecka, jako że przyczynków tych nie można rozdzielić. Wolframiany $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (rys. 75) charakteryzują się małą wartością podatności magnetycznej $\chi_\sigma \sim 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz brakiem obszaru Curie-Weissa. Właściwości te, opisane w rozdz. 2.4, są typowe dla wąskich multipletów, ponieważ nie dają wkładu do podatności magnetycznej. Podobne zachowanie zaobserwowano dla omówionych w rozdz. 5.2.2 $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [73] oraz do znanych w literaturze Sm_2WO_6 [77], Eu_2WO_6 [77] i $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [75].

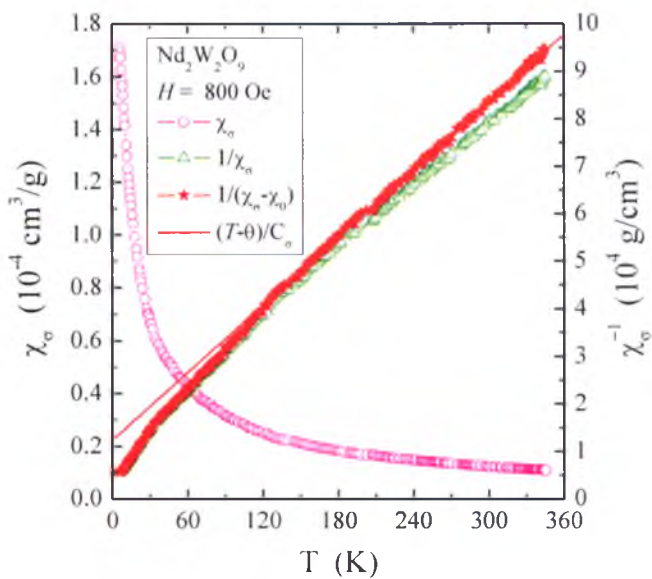
Tabela 4. Parametry magnetyczne wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$): C_σ jest stałą Curie, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym, θ jest temperaturą Curie-Weissa, χ_0 jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury, M jest namagnesowaniem w 4.2 K i w 14 T [79].

Związek	C_σ ($\text{K} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$)	μ_{eff} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	μ_{eff} (μ_B/RE^{3+})	θ (K)	χ_0 (cm^3/g)	M ($\mu_B/\text{f.u.}$)
$\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$	$4.230 \cdot 10^{-3}$	5.18	3.66	-43.4	$2.622 \cdot 10^{-8}$	1.42
$\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	$4.225 \cdot 10^{-3}$	5.20	3.68	-53.7	$6.830 \cdot 10^{-7}$	2.80
$\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	-	-	-	-	-	0.23
$\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$	-	-	-	-	-	0.34
$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	$1.854 \cdot 10^{-2}$	11.08	7.83	-0.2	$3.280 \cdot 10^{-6}$	15.26

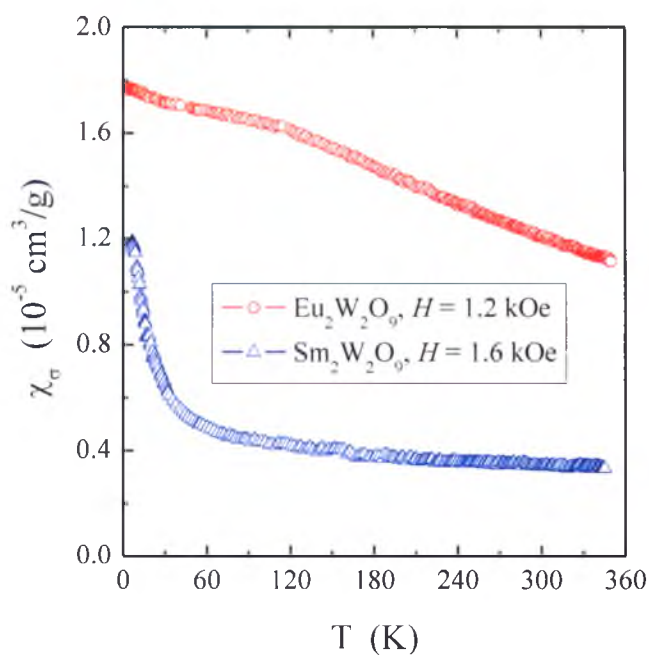


Rys. 73. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w stałym polu magnetycznym $H = 900$ Oe [79].

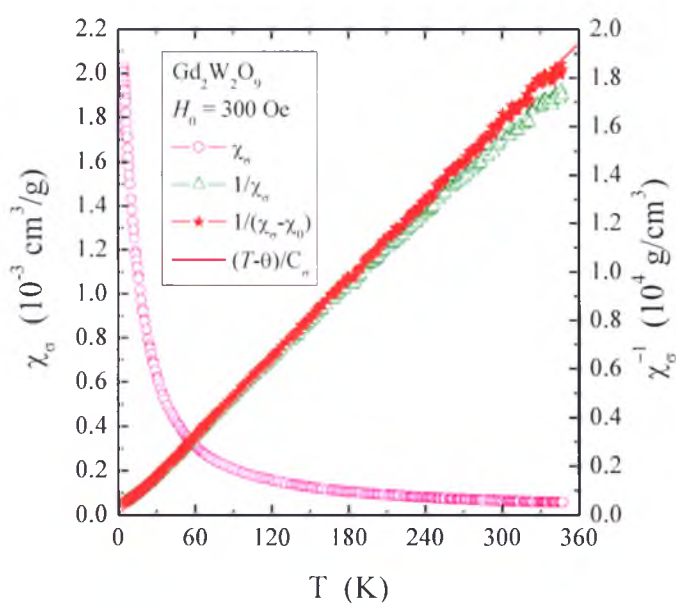
Efektywny moment magnetyczny wolframianów $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ jest bliski wartości teoretycznej magnetycznego momentu efektywnego ziemi rzadkiej RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Pr}$, Nd i Gd) (tabela 4).



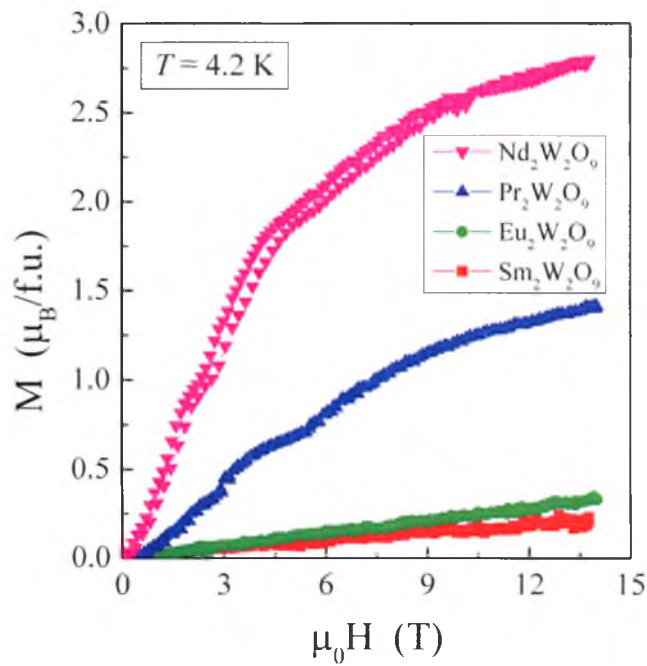
Rys. 74. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w stałym polu magnetycznym $H = 800$ Oe [79].



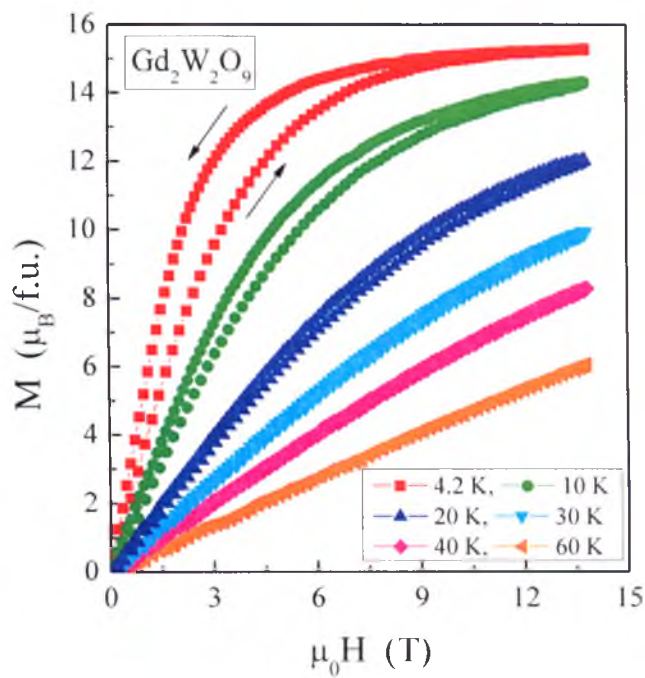
Rys. 75. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_{\sigma}(T)$ i $1/\chi_{\sigma}(T)$ dla $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zmierzona w stałym polu magnetycznym odpowiednio $H = 1.6$ kOe oraz 1,2 kOe [79].



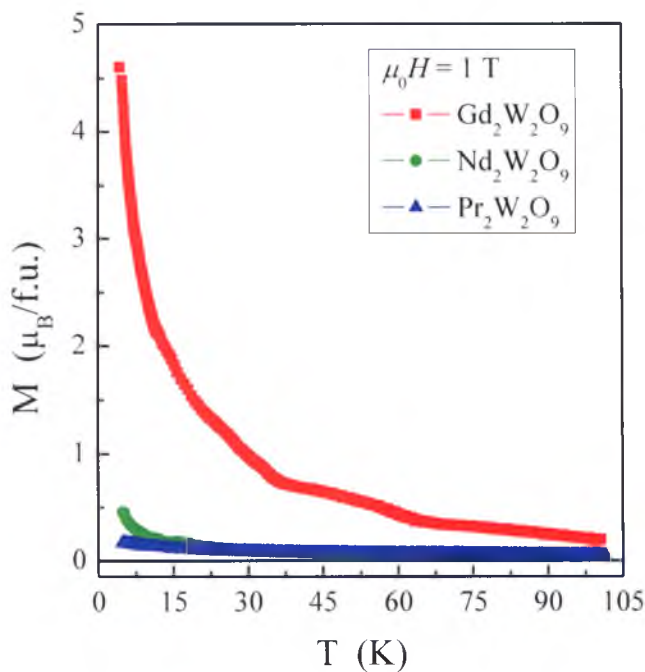
Rys. 76. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_{\sigma}(T)$, $1/\chi_{\sigma}(T)$, $1/(\chi_{\sigma} - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_{\sigma}$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [79].



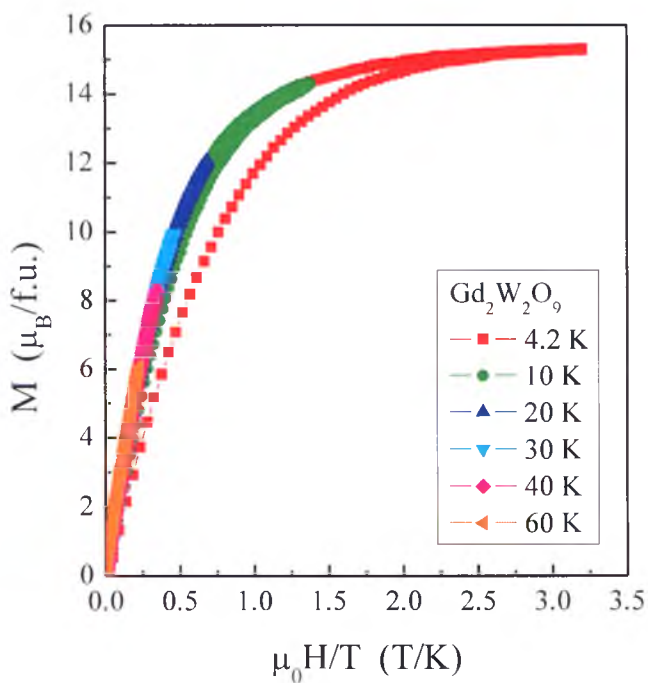
Rys. 77. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ dla $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w temperaturze 4,2 K [79].



Rys. 78. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [79].



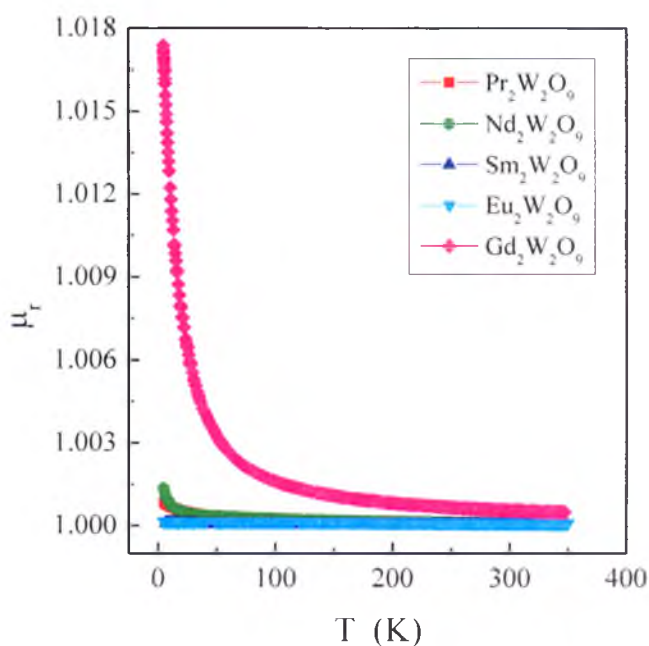
Rys. 79. Namagnesowanie M w funkcji temperatury T dla $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w polu magnetycznym $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ [79].



Rys. 80. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [79].

Wyniki pomiarów namagnesowania dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Nd , Sm-Gd) przedstawione są na rys. 77-80 oraz w tabeli 4. Izotermy magnetyczne $M(\mu_0H)$ i temperaturowe zależności namagnesowania pokazują paramagnetyczne zachowanie, które koreluje z pomiarami podatności magnetycznej dla tych związków (rys. 73-76). Izotermy magnetyczne dla wolframianu $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (rys. 78) są charakterystyczne dla uniwersalnej funkcji Brillouina w obszarze paramagnetycznym. Izotermy te mają wąskie pętle histerezy bez remanencji i pola koercji, które powyżej temperatury 30 K zanikają i przyjmują kształt linii prostych. Namagnesowanie dla tego związku w układzie zredukowanym (μ_0H/T) w temperaturach 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K jest charakterystyczne dla zachowania superparamagnetycznego [29].

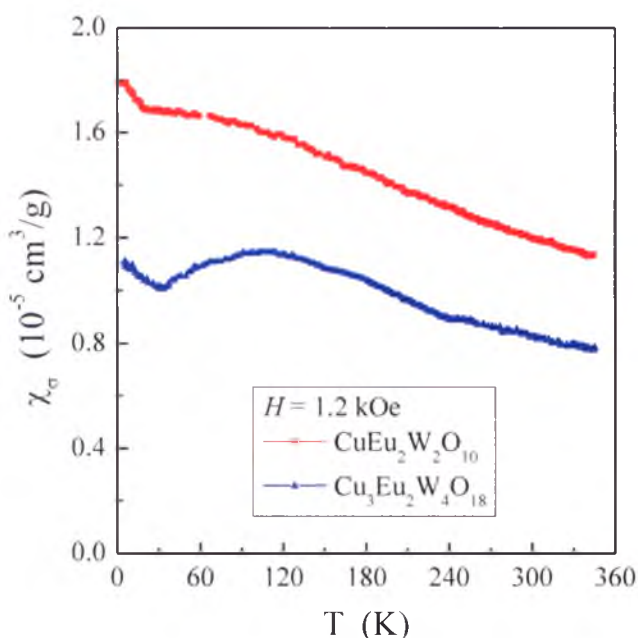
Przedstawione na rys. 73-76 zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Nd , Sm-Gd), przeliczone według wzoru (5) odpowiadają temperaturowym zależnościom przenikalności magnetycznej względnej μ_r . Do obliczeń μ_r wzięto gęstości badanych związków zmierzone na potrzeby tej rozprawy [80]. Uzyskane wartości $\mu_r \sim 1,018$ są typowe dla paramagnetyków [71] (rys. 81).



Rys. 81. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Nd , Sm-Gd).

5.2.4. Związki $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$.

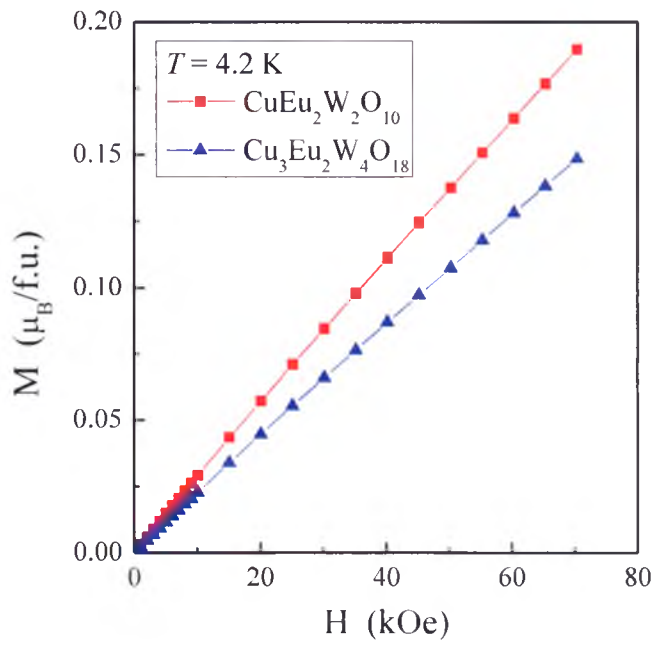
Zależności podatności magnetycznej stałopolowej $\chi_\sigma(T)$ w funkcji temperatury [80] przedstawione na rys. 82 ujawniły właściwości paramagnetyczne wolframianów $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$. Charakteryzują się one małą wartością podatności magnetycznej $\chi_\sigma \sim 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz brakiem obszaru Curie-Weissa. Właściwości te, opisane w rozdz. 2.4, są typowe dla wąskich multipletów, ponieważ nie dają wkładu do podatności magnetycznej. Podobne zachowanie zaobserwowano dla omówionych już w rozdz. 5.2.2 $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [73] oraz w rozdz. 5.2.3 wolframianów $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [79], a także do znanych w literaturze wolframianów Sm_2WO_6 [77], Eu_2WO_6 [77] i $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [75].



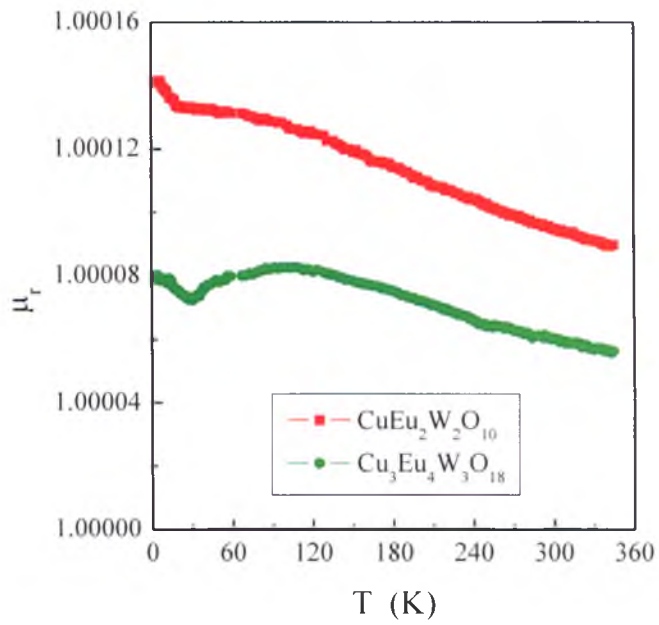
Rys. 82. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi_\sigma(T)$ i $1/\chi_\sigma(T)$ dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ zmierzona w stałym polu magnetycznym $H = 1,2 \text{ kOe}$ [74].

Przedstawione na rys. 83 liniowe zależności namagnesowania w funkcji pola magnetycznego dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, zmierzone w temperaturze 4,2 K są charakterystyczne dla paramagnetyków. Nieco większe

wartości χ_σ i M dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w porównaniu do tych wartości dla $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ wynikają z faktu, że ładunki elektryczne stowarzyszone z otaczającymi ligandami mogą mieć wpływ na szerokość multipletów.



Rys. 83. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w temperaturze 4,2 K [74].

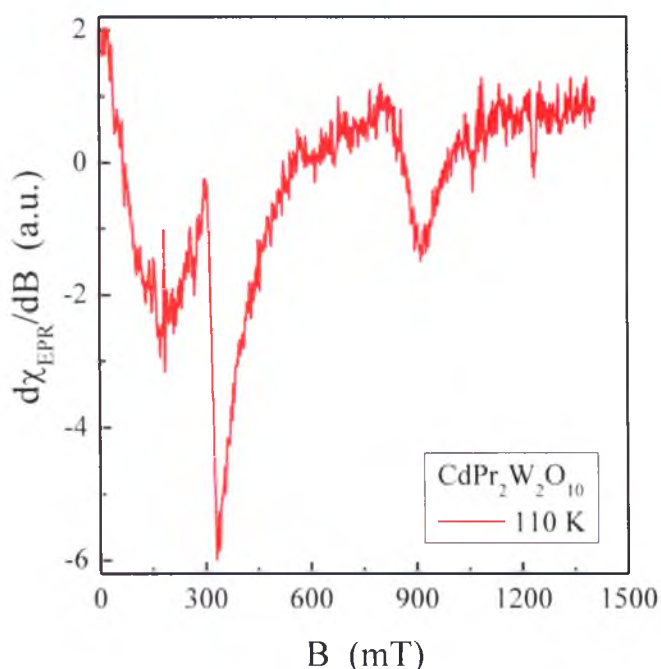


Rys. 84. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$.

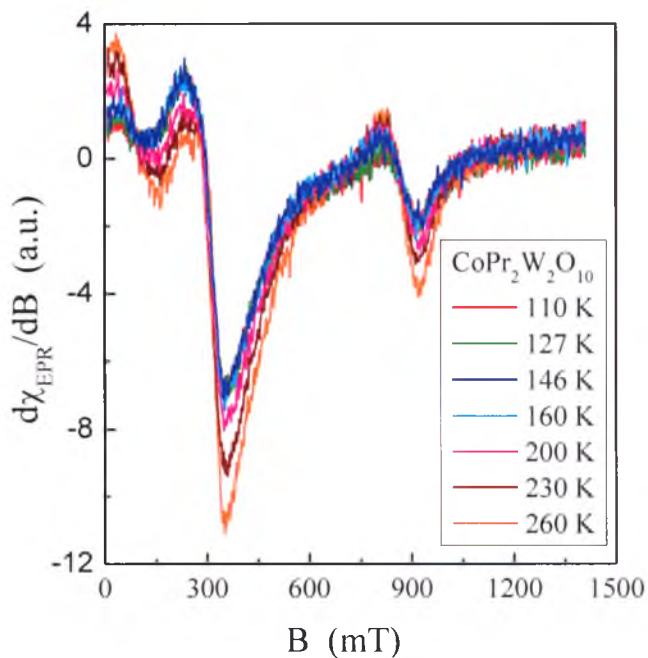
Przedstawione na rys. 82 zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wolframianów $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, przeliczone według wzoru (5) odpowiadają temperaturowym zależnościom przenikalności magnetycznej względnej μ_r . Do obliczeń μ_r wzięto gęstości badanych związków z pracy [59]. Uzyskane wartości $\mu_r \sim 1,00015$ są typowe dla paramagnetyków [71] (rys. 84).

5.3. Rezonans paramagnetyczny związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$).

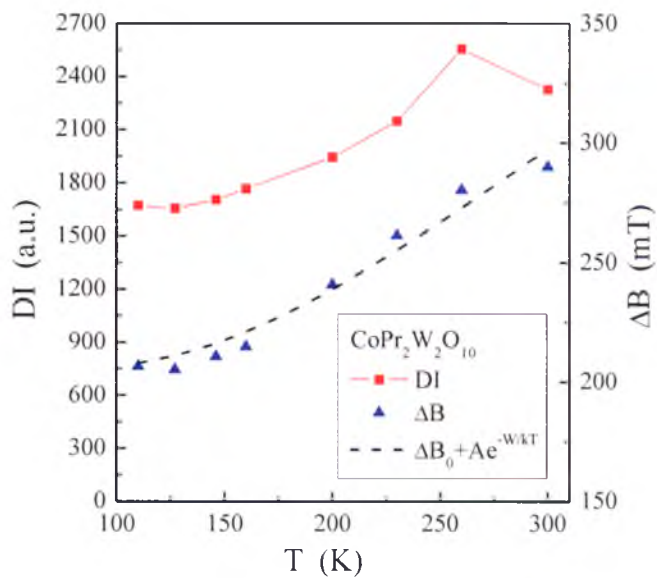
Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) przedstawione na rys. 85-89 zostały wykonane dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) mających ten sam jon ziemi rzadkiej, a różniących się rodzajem pierwiastka $3d$; w pierwszym przypadku diamagnetycznego jonu Cd^{2+} , a w drugim – magnetycznych jonów Co^{2+} i Mn^{2+} różniących się liczbą niesparowanych elektronów.



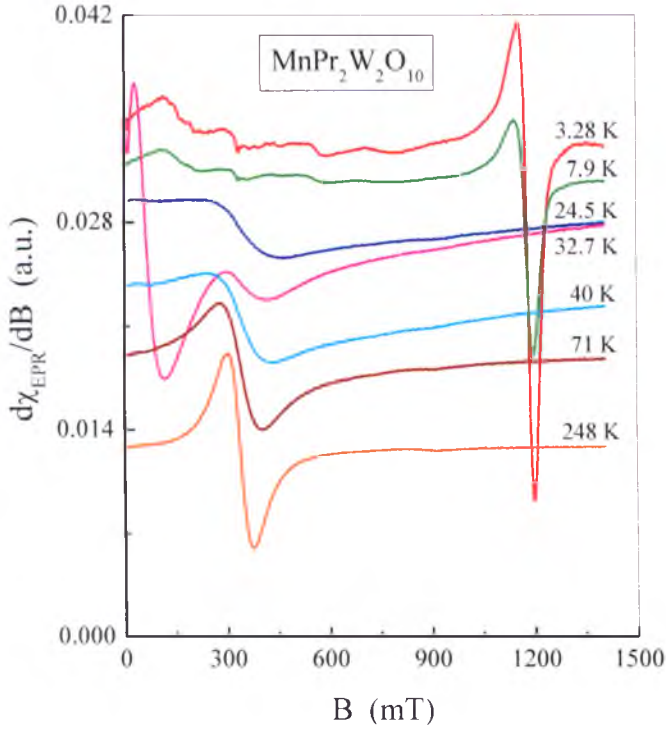
Rys. 85. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturze 110 K [71].



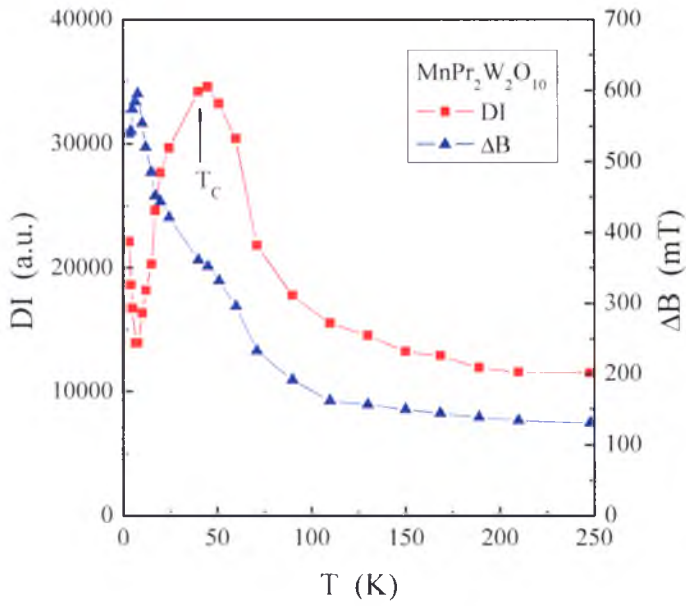
Rys. 86. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 110, 127, 146, 160, 200, 230 i 260 K [71].



Rys. 87. Podatność EPR DI oraz szerokość linii EPR ΔB w funkcji temperatury T dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie Orbacha: $\Delta B = \Delta B_0 + Ae^{-W/kT}$, gdzie A jest parametrem doświadczalnym, W jest różnicą energii pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym oraz k jest stałą Boltzmanna [71].



Rys. 88. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 3,28, 7,9, 24,5, 32,7, 40, 71 i 248 K [71].



Rys. 89. Podatność EPR DI oraz szerokość linii EPR ΔB w funkcji temperatury T dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [71].

Widmo EPR, tj. zależność $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 85) zmierzone w temperaturze 110 K [71] nie zawiera żadnego sygnału pochodzącego od centrum paramagnetycznego. Widmo to w ogólności słabo zależy od temperatury i opisuje efekty związane tylko z komorą pomiarową. Wynika to stąd, że jony Cd^{2+} i W^{6+} są jonami niemagnetycznymi, które nie dają sygnału EPR oraz z faktu, że jon Pr^{3+} nie jest jonem kramersowskim. Cechą jonu kramersowskiego jest duży odstęp energetyczny pomiędzy stanem podstawowym a stanami wzbudzonymi [89].

Widma EPR dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w przedziale temperatur 110-260 K (rys. 86) pokazują szeroką i asymetryczną linię charakterystyczną dla jonów Co^{2+} , posiadających spin $S = 3/2$. Podobny efekt zaobserwowano dla wolframianu $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [75]. Podatność spinowa dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, wyliczona jako całka podwójna widma DI rośnie ze wzrostem temperatury (rys. 87). To niezwykle zachowanie mogłoby być wyjaśnione poprzez wzrastającą rolę stanów wzbudzonych, które dają znaczący wkład magnetyczny do całkowitego sygnału EPR. Ta sugestia wydaje się być rozsądna, jeśli zauważymy, że szerokość linii EPR ΔB również wzrasta ze wzrostem temperatury (rys. 87). Oznacza ona obecność specyficznych procesów, takich jak procesu fononowego, Ramana czy Orbacha pociągających za sobą relaksację spinowo-sieciową [81]. To z kolei umożliwia uwzględnienie wzbudzonych stanów paramagnetycznych w zjawisku rezonansu. Dlatego w tym przypadku dopasowanie Orbacha typu: $\Delta B = \Delta B_0 + Ae^{-W/kT}$, gdzie ΔB_0 jest szerokością szczątkową linii, A jest parametrem doświadczalnym, k jest stałą Boltzmanna i W jest różnicą energii pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym, daje dobrą zgodność z doświadczeniem (linia przerywana na rys. 87) i następujące wartości parametrów: $\Delta B_0 = 205$ mT oraz $W/k = 601$ K.

Widma EPR dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w przedziale temperatur 3,28-248 K (rys. 88) pokazują złożony sygnał, który przechodzi znaczącą temperaturową ewolucję [71]. W szczególności dotyczy to wąskiej i silnej linii EPR w temperaturze

bliskiej 33 K, w słabym polu magnetycznym. Osobliwość ta może być wynikiem lokalnej destabilizacji porządku ferrimagnetycznego, który w konsekwencji prowadzi do pojawienia się sygnału rezonansowego stowarzyszonego z klasterami ferromagnetycznymi. W ogólności można się spodziewać, że kształt obserwowanego widma EPR jest superpozycją pięciu wąskich linii pochodzących od oddziaływań subtelnych z $S = 5/2$ i sześciu linii nadsubtelnych z $I = 5/2$ pochodzących od centrów paramagnetycznych jonów Mn^{2+} . Ponieważ wolframian manganu jest materiałem o dużej gęstości, szerokość linii składowych poszerza się z powodu znaczącego oddziaływania dipol-dipol i oddziaływań wymiennych pomiędzy obszarami magnetycznymi. Prowadzi to do tego, że obserwowany sygnał magnetyczny jest trudny do rozdzielenia na część subtelną i nadsubtelną. Kształt linii bliski linii lorentzowskiej sugeruje, że oddziaływania wymienne dominują w badanym układzie magnetycznym. Podatność spinowa DI w funkcji temperatury T dla $MnPr_2W_2O_{10}$ przedstawiona na rys. 89 spełnia prawo Curie-Weissa tylko w obszarze wyższych temperatur. Poniżej 45 K obserwowana jest znacząca zmiana nachylenia $DI(T)$. To zachowanie jest typowe dla oddziaływania ferrimagnetycznego dominującego w badanym związku. Podobny efekt został zaobserwowany w zależności szerokości linii EPR ΔB w funkcji temperatury T dla tego związku (rys. 89), dla którego główna linia EPR była centrowana w polu magnetycznym o wartości 350 mT.

6. Dyskusja.

Stałe zainteresowanie związkami na bazie wolframu, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i ziemi rzadkiej jest związane z potencjalnymi możliwościami ich zastosowań w produkcji diod elektroluminescencyjnych oraz laserów krystalicznych wzbudzanych diodą świecącą. Z tego też powodu w literaturze przedmiotu można znaleźć wiele prac poświęconych badaniom spektroskopowym i rezonansowym tych związków. Głównym zaś celem niniejszej rozprawy doktorskiej było poznanie i zbadanie przede wszystkim właściwości elektrycznych i magnetycznych w wybranych wolframianach, takich jak: $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, ze szczególnym uwzględnieniem pomiarów przenikalności elektrycznej i magnetycznej. Z uwagi na właściwości nieprzewodzące wyżej wymienionych wolframianów, bardzo cenne okazały się pomiary szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.

6.1. Właściwości elektryczne.

Wyniki badań elektrycznych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ujawniły ich nieprzewodzące właściwości, których wartość oporności elektrycznej właściwej przekraczała $10^8 \Omega\text{m}$ w temperaturze pokojowej. Oporność elektryczna właściwa $\rho(T)$ słabo zależała od temperatury. Jedynie dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ słaby proces aktywacyjny typu Arrheniusa powyżej temperatury 400 K był widoczny. Resztkowy proces przewodnictwa elektrycznego tkwi w tym, że badane wolframiany są związkami o przeważającym charakterze jonowym. Natura tego przewodnictwa elektrycznego ma charakter wakansowy, ponieważ wartości termosiły

(współczynnika Seebecka) miały znaki dodatnie lub ujemne, w zależności od tego jak głęboko wakansowy poziom akceptorowy lub donorowy był ulokowany w zabronionej przerwie energetycznej.

Badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej potwierdziły nieprzewodzące właściwości wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, dla których wartości przenikalności elektrycznej względnej (ϵ_r) były zawsze większe od 14 w przedziale temperatur 173-373 K i w szerokim przedziale częstotliwości 10^{-1} - 10^6 Hz oraz przy bardzo niskiej stratności ($\text{tg}\delta$) poniżej 0,1. Dodatkowo dużą zdolność polaryzacyjną zaobserwowano dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w 373 K i dla częstotliwości 10^{-1} Hz, których wartości ϵ_r były równe odpowiednio 156 ($\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$), 884 ($\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$) oraz 217 ($\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$). Cechą charakterystyczną tych wolframianów była również duża ich stratność ($\text{tg}\delta < 18$). Generalnie za wysokie wartości ϵ_r odpowiedzialne są głównie jony metali przejściowych mających nieekranowane i nie w pełni wypełnione powłoki 3d. Wpływ jonów ziem rzadkich na wartości ϵ_r był znikomy, ponieważ ich niewypełnione powłoki 4f są silnie ekranowane głównie przez podpowłoki 5s, 5p i 6s.

6.2. Właściwości magnetyczne.

Wyniki badań magnetycznych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ujawniły ich paramagnetyczne własności, pochodzące głównie od jonów ziem rzadkich, za wyjątkiem jonów Pr^{3+} , Sm^{3+} i Eu^{3+} . Badania EPR pokazały, że w przypadku wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) zawierających jony 3d, przyczynek magnetyczny pochodzi tylko od części spinowej tych jonów. Słaby paramagnetyzm wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$) wynika stąd, że jon Pr^{3+} jest jonem niekramersowskim, który daje

mały wkład do podatności zmiennopolowej mierzonej w paśmie X . Z kolei słaby paramagnetyzm wolframianów $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}$) oraz $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, dla którego prawo Curie-Weisa nie jest spełnione, wynika stąd, że odległości poziomów energetycznych w multipletach jonów Y^{3+} , Sm^{3+} i Eu^{3+} są porównywalne z energią termiczną kT , co powoduje, że nie wszystkie atomy są w swoich stanach podstawowych. Takie poziomy powyżej stanu podstawowego nie dają wkładu do podatności magnetycznej [32,34]. Potwierdzeniem tego są też małe wartości doświadczalne magnesowania w niskich temperaturach i w silnych polach magnetycznych, daleko mniejsze od ich wartości teoretycznych [33].

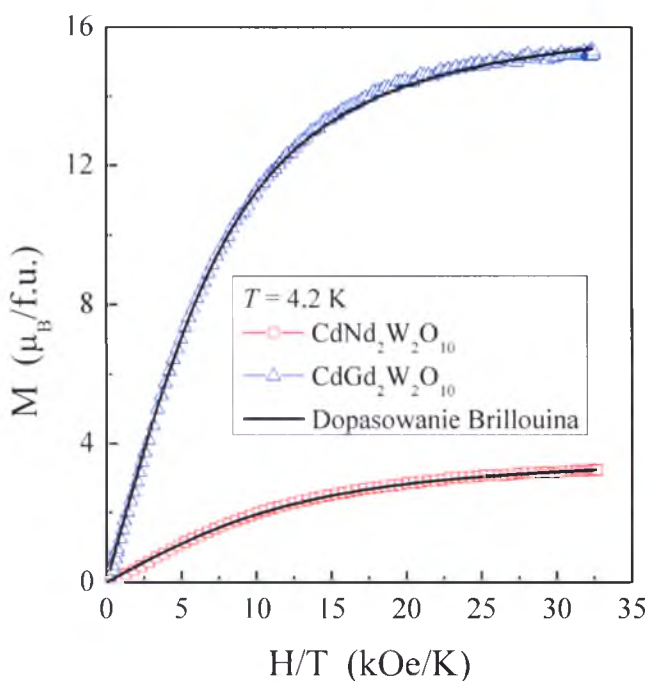
Wartości przenikalności magnetycznej dla wszystkich badanych wolframianów były zawarte w przedziale $1,00008 < \mu_r < 1,023$, co oznacza, że są to wartości typowe dla paramagnetyków. Wartości te nieznacznie malały z temperaturą. Z porównania przenikalności magnetycznej i elektrycznej wynika, że niektóre z badanych wolframianów mogłyby mieć zastosowanie w elektronice jako dielektryki o dużej wartości ϵ_r dla kondensatorów ceramicznych.

6.2.1. Wyznaczanie czynnika Landégo.

Kształt izoterm magnetycznych oraz pętle histerezy niektórych badanych wolframianów pokazują zachowanie podobne do superparamagnetyka. Najszerszą pętlę histerezy obserwuje się dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ którego jony Gd^{3+} dają tylko wkład spinowy do momentu magnetycznego. Zwykle superparamagnetyzmowi towarzyszy nasycenie o wysokiej wartości momentu magnetycznego. Odchylenia od tych własności obserwowane dla pozostałych wolframianów mogą być spowodowane większym wkładem orbitalnym do wypadkowego momentu magnetycznego. Szczególnie dotyczy to wolframianów zawierających jony Y^{3+} , Sm^{3+} i Eu^{3+} . Jak wiadomo z literatury przedmiotu sprzężenie spin-orbita pomiędzy spinowym a orbitalnym momentem pędu tego

samego elektronu ma naturę magnetyczną i siła tego sprzężenia rośnie ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka, ponieważ ładunek jądra wzrasta [34]. Dlatego w związkach zawierających jony metali ziem rzadkich należy spodziewać się dużego przyczynku orbitalnego do wypadkowego momentu magnetycznego, ponieważ już swobodne jony RE mają wartości czynnika Landégo znacznie różniące się od 2, z wyjątkiem gadolinu, dla którego $g = 2$ [33].

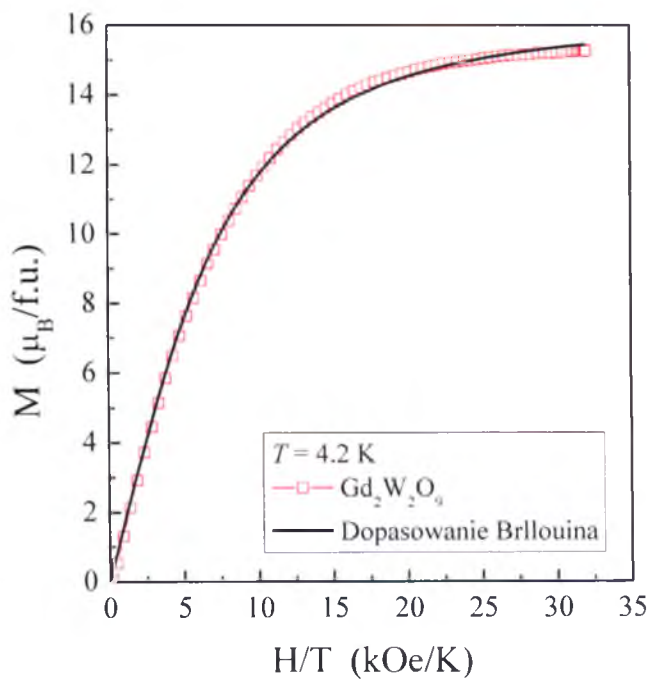
W celu oszacowania wkładu orbitalnego do momentu magnetycznego posłużyłem się kwantową teorią paramagnetyzmu, która w niskich temperaturach i wysokich polach magnetycznych daje wyrażenie na namagnesowanie zapisane wzorem (12): $M = M_0 B_J(x)$, gdzie $B_J(x)$ jest funkcją Brillouina daną wzorem (13).



Rys. 90. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $CdRE_2W_2O_{10}$ (RE = Nd, Gd). Linia ciągła $B_J(x)$ jest funkcją Brillouina, gdzie $x = g_{fit} J \mu_B H / kT$ [73].

Tabela 5. Parametry funkcji Brillouina dla związków $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd, Gd}$) i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. J jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu RE^{3+} [33], g jest czynnikiem Landégo swobodnego jonu RE^{3+} , M_0 jest namagnesowaniem dla największej wartości H/T , g_{fit} jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i R^2 jest współczynnikiem zbieżności [73].

Związek	J	g	M_0	g_{fit}	R^2
			($\mu_B/\text{f.u.}$)		(%)
$\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	9/2	8/11	3,62	0,52	99,92
$\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	7/2	2	15,99	0,97	99,93
$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	7/2	2	15,97	1,05	99,91



Rys. 91. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Linia ciągła $B_J(x)$ jest funkcją Brillouina, gdzie $x=g_{\text{fit}}J\mu_B h/kT$.

O sile sprzężenia spin-orbita wnioskowałem na podstawie wartości czynników Landégo g_{fit} (tabela 5), które uzyskałem z dopasowania funkcji Brillouina do krzywych pierwotnego magnesowania (rys. 90 i 91). Z tabeli 5 widać, że wartości g_{fit} są mniejsze od wartości g dla swobodnych jonów, co oznacza wzrost przyczynku orbitalnego, a tym samym wzrost siły sprzężenia

spin-orbita. Na podstawie przeprowadzonych badań własności elektrycznych i magnetycznych oraz z oszacowania wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g_{fit} otrzymanego z dopasowania izoterm magnetycznych funkcją Brillouina (tabela 5) stwierdzam, że w badanych wolframianach superparamagnetyzm jest immanentnie związany ze sprzężeniem spin-orbita. Siła tego sprzężenia ma wpływ na kształt izoterm magnetycznych oraz formowanie się cząstek jednodomenowych z wektorem namagnesowania pochodzącym od jonów RE^{3+} . Dowodem na to jest kształt izoterm, który tylko w trzech przypadkach odpowiada dokładnie funkcji Brillouina, tj. dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (rys. 63, 65 i 78, tabela 5).

7. Podsumowanie.

Badania eksperymentalne obejmujące pomiary temperaturowe oporności elektrycznej właściwej, termosiły, przenikalności elektrycznej i magnetycznej, podatności magnetycznej dc, widm EPR oraz izoterm magnetycznych, a także oszacowania współczynnika rozszczepienia spektroskopowego przedstawione w niniejszej rozprawie, pozwalają na wyciągnięcie istotnych wniosków oraz na wskazanie ważniejszych osiągnięć:

- 1) pomiary oporności elektrycznej właściwej wykonane dla wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$), $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$), $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ ujawniły nieprzewodzące własności aż do temperatury 500 K,
- 2) pomiary termosiły (współczynnika Seebecka) wykonane dla wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$), $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$), $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ pokazały szczątkowe przewodnictwo elektryczne, którego źródłem są zarówno wakanse tlenowe grające rolę donorów, jak i wakanse kationowe grające rolę akceptorów. Dowodem na to jest zmiana znaku termosiły,
- 3) pomiary przenikalności ϵ_r elektrycznej oraz tangensa stratności $tg\delta$ dla wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$), $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$), $CuEu_2W_2O_{10}$ i $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ ujawniły silny wpływ nieekranowanych powłok $3d$ jonów TM^{2+} oraz znikomy wpływ ekranowanych powłok $4f$ jonów RE^{3+} na wartość względnej przenikalności dielektrycznej,
- 4) z uwagi na duże wartości ϵ_r wolframiany $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Co, Mn$) oraz $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ mogłyby mieć zastosowanie w elektronice jako dielektryki o dużej wartości ϵ_r dla kondensatorów ceramicznych,

- 5) pomiary podatności magnetycznej dc pokazały, że wolframiany $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$), $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd-Er}$) i $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) spełniają prawo Curie-Weissa i w przedziale temperatur 4,2-380 K są paramagnetykami. Natomiast wolframiany $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}$), $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}$), $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ nie dają odpowiedzi paramagnetycznej na przyłożone pole magnetyczne z uwagi na szerokość multipletów, która jest porównywalna z kT . Z kolei wolframian $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ wykazuje ferrimagnetyczne sprzężenie pomiędzy jonami Mn^{2+} poniżej temperatury Curie $T_C = 45$ K,
- 6) z obliczeń efektywnego momentu magnetycznego wynika, że za paramagnetyzm w badanych wolframianach odpowiadają wyłącznie jony RE^{3+} , natomiast jony TM^{2+} modyfikują nieznacznie uporządkowanie magnetyczne w niskich temperaturach,
- 7) temperatury Curie-Weissa wyznaczone z temperaturowej zależności odwrotności podatności dc mają wartości ujemne, które mogą wskazywać na słabe oddziaływania antyferromagnetyczne krótkiego zasięgu poniżej temperatury 4,2 K,
- 8) oszacowane, na podstawie fitowania prawa Curie-Weissa, przyczynki podatności magnetycznej niezależne od temperatury mają zawsze wartości dodatnie z wyjątkiem wolframianu $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Sugeruje to, że dominującym przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury jest paramagnetyzm Van Vlecka,
- 9) izotermy magnetyczne zmierzone w temperaturze 4,2 K i w polach magnetycznych do 14 T dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ dają się opisać funkcją Brillouina. Fakt ten potwierdza dodatkowo własności paramagnetyczne badanych wolframianów,
- 10) izotermy magnetyczne we współrzędnych $M(H/T)$ ułożyły się idealnie na jednej krzywej w przypadku $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$, co sugeruje, że związek ten jest superparamagnetykiem. Bliskie ułożenia na jednej krzywej były izotermy magnetyczne dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$,

- 11) widma EPR wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Co, Mn$) ujawniły linie rezonansowe charakterystyczne dla jonu Co^{2+} z wartością spinu $S = 3/2$ oraz dla jonu Mn^{2+} z wartością spinu $S = 5/2$,
- 12) wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego oszacowane z dopasowania izoterm magnetycznych funkcją Brillouina wykazały, że wolframiany $CdNd_2W_2O_{10}$, $CdGd_2W_2O_{10}$ i $Gd_2W_2O_9$ mają domieszkę momentu orbitalnego prowadzącą do sprzężenia spin-orbita. W ogólności, im silniejsze jest sprzężenie spin-orbita, tym słabszy jest efekt superparamagnetyczny, co jest silnie widoczne w przypadku pozostałych wolframianów.

Wyniki badań eksperymentalnych własności elektrycznych, magnetycznych i rezonansowych wolframianów kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i ziem rzadkich zostały opublikowane w czasopismach o międzynarodowym zasięgu [71, 73, 74 i 79] oraz zaprezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

8. Literatura.

- [1] *Nomenklatura chemii nieorganicznej*, red. Z. Stasicka, (Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1998).
- [2] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce* (WNT, Warszawa, 1996).
- [3] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, *Adv. Func. Mater.* **13** (2003) 511.
- [4] A. Kato, S. Oishi, T. Shishido, M. Yamazaki, S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 2079.
- [5] J. Wang, F. Liu, L. Fu, H. Zhang, *Mat. Lett.* **56** (2002) 300.
- [6] A. Senthil Kumaran, S. Moorthy Babu, S. Ganesamoorthy, I. Bhaumik, A.K. Karnal, *J. Cryst. Growth* **292** (2006) 368.
- [7] G. Métrat, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, *Optic. Mater.* **8** (1997) 75.
- [8] P.A. Atanasov, M. Jiménez de Castro, A. Perea, J. Perrière, J. Gonzalo, C.N. Afonso, *Appl. Surf. Sci.* **186** (2002) 469.
- [9] C. Tu, M. Qiu, J. Li, H. Liao, *Optic. Mater.* **16** (2001) 431.
- [10] A.A. Demidovich, A.N. Kuzmin, G.I. Ryabtsev, W. Strek, A.N. Titov, *Spectrochim. Acta A* **54** (1998) 1711.
- [11] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *Appl. Phys. B* **68** (1999) 187.
- [12] M.C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, C. Zaldo, *Optic. Mater.* **13** (1999) 33.
- [13] A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinwtskii, V.A. Orlovich, A.A. Demidovich, K.V. Yumashev, N.V. Kuleshov, H.J. Eichler, M.B. Danailov, *Optic. Mater.* **16** (2001) 349.
- [14] M. Rico, M.C. Pujol, X. Mateos, J. Massons, C. Zaldo, M. Aguiló, F. Díaz, *J. Alloys Compd.* **323-324** (2001) 362.
- [15] M.C. Pujol, C. Cascales, M. Rico, J. Massons, F. Díaz, P. Porcher, C. Zaldo, *J. Alloys Compd.* **323-324** (2001) 321.
- [16] M. Rico, M.C. Pujol, F. Díaz, C. Zaldo, *Appl. Phys., B*, **72** (2001) 157.

- [17] Z.X. Cheng, S.J. Zhang, F. Song, H.C. Guo, J.R. Han, H.C. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002) 2011.
- [18] V. Petrov, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, X. Mateos, J.M. Cano-Torres, V. Volkov, F. Esteban-Betegón, M.D. Serrano, X. Han, C. Zaldo, *J. Non-Crystal. Solids* **352** (2006) 2371.
- [19] J.M. Cano-Torres, X. Han, A. García-Cortés, M.D. Serrano, C. Zaldo, F.J. Valle, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, *Mat. Sci. Eng. B* **146** (2008) 22.
- [20] M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, *J. Cryst. Growth* **275** (2005) e819.
- [21] J. Liu, J.M. Cano-Torres, F. Esteban-Betegón, M.D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, *Opt. Laser Technol.* **39** (2007) 558.
- [22] S. Ekambaram, K.C. Patil, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* **393** (2005) 81.
- [23] S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, *Chem. Phys. Lett.* **387** (2004) 2.
- [24] X-x. Wang, J. Wang, J-x. Shi, Q. Su, M-l. Gong, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 1699.
- [25] C-H. Chiu, M-F. Wang, C-S. Lee, T-M. Chen, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 619.
- [26] T. Kim, S. Kang, *J. Luminesc.* **122-123** (2007) 964.
- [27] X-X. Wang, Y-L. Xian, J-X. Shi, Q. Su, M-L. Gong, *Mater. Sci. Engin. B.* **140** (2007) 69.
- [28] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, *J. Alloys Comp.* **433** (2007) 352.
- [29] C.M. Hurd, *Contemp. Phys.* **23** (1982) 469.
- [30] R.M. White, *Kwantowa teoria magnetyzmu*, (PWN, Warszawa, 1979).
- [31] T. Groń, A.W. Pacyna, E. Malicka, *Solid State Phenom.* **170** (2011) 213.
- [32] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, (PWN, Warszawa, 1976).
- [33] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965).
- [34] A. Earnshaw, *Introduction to magnetochemistry*, (Academic Press, London and New York, 1968).
- [35] A. Chełkowski, *Fizyka Dielektryków* (PWN, Warszawa, 1993).

- [36] W. Bogusz, J. Garbarczyk, F. Krok, *Podstawy Fizyki*, (Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999).
- [37] Kenneth A. Mauritz: Mauritz - Dielectric Spectroscopy. [dostęp 2010-12-11].
- [38] A. Von Hippel, *Dielectrics and Waves*, (Artech House, London, 1995).
- [39] W. Kuang, S.O. Nelson, *Transactions of the ASAE* **41** (1998) 173.
- [40] M. Shen, S. Ge, W. Cao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 2935.
- [41] E. Tomaszewicz, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **93** (2008) 711.
- [42] V.I. Tsaryuk, V.F. Zolin, *Spectrochim. Acta A* **57** (2001) 355.
- [43] J.H.G. Bode, H.R. Kuijt, M.A.J.Th. Lahey, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **8** (1973) 114.
- [44] L.J. Burcham, I.E. Wachs, *Spectrochim. Acta A* **54** (1998) 1355.
- [45] V.V. Fomichev, O.I. Kondratov, V.A. Gagarina, K.I. Petrov, *Zh. Neorg. Khim.* **23** (1978) 87 (w języku rosyjskim).
- [46] J. Hanuza, L. Macalik, *Spectrochim. Acta A* **43** (1987) 361.
- [47] L. Macalik, J. Hanuza, B. Macalik, W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, A. Pietraszko, *J. Luminesc.* **79** (1998) 9.
- [48] L. Macalik, *J. Alloys Comp.* **341** (2002) 226.
- [49] L. Macalik, J. Hanuza, D. Jaque, J. García Solé, *Opt. Mater.* **28** (2006) 980.
- [50] F. Shi, J. Meng, Y. Ren, Q. Su, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 105.
- [51] E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **23** (2010) 88.
- [52] M. Mączka, *J. Solid State Chem.* **129** (1997) 287.
- [53] J. Hanuza, M. Mączka, J.H. van der Maas, *J. Mol. Struct.* **348** (1995) 349.
- [54] J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Mączka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas, *Vibr. Spectrosc.* **12** (1996) 25.
- [55] S.M. Kaczmarek, E. Tomaszewicz, D. Moszyński, A. Jasik, G. Leniec, *Mater. Chem. Phys.* **124** (2010) 646.

- [56] A.A. Evdokimov, V.A. Ephremov, V.K. Trunov, I.A. Klejnman, B.F. Dzhurinskij, *Compounds of Rare Earth Elements. Molybdates, Tungstates* (Nauka, Moscow, 1991) (in Russian).
- [57] K.H. Cho, K.P. Hong, S. Nahm, B.Y. Jang, J.S. Park, S.J. Yoo, *J. Electroceram.* **22** (2009) 98.
- [58] E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, *J. Rare Earths* **27** (2009) 569.
- [59] E. Tomaszewicz, J. Typek, S.M. Kaczmarek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **98** (2009) 409.
- [60] E. Tomaszewicz, A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, *Solid State Sci.* **9** (2007) 43.
- [61] O.I. Kondratov, V.A. Efremov, K.I. Petrov, V.V. Fomichev, *Zh. Neorg. Khim.* **23** (1978) 369 (w języku rosyjskim).
- [62] E. Tomaszewicz, *Solid State Sci.* **8** (2006) 508.
- [63] E. Tomaszewicz, *Thermochim. Acta* **447** (2006) 69.
- [64] <http://pl.wikipedia.org/wiki/IEEE-488>.
- [65] S. Mazur, *Rozprawa doktorska*, (Uniwersytet Śląski, Katowice, 2010).
- [66] M. Garber, W.G. Henry, H.G. Hoeve, *Can. J. Phys.* **38** (1960) 1595.
- [67] R.D. Heyding, J.B. Taylor, M.L. Hair, *Rev. Sci. Instrum.* **32** (1961) 161.
- [68] T. Groń, J. Krok, J. Warczewski, *Rev. Sci. Instrum.* **56** (1985) 771.
- [69] P. Urbanowicz, *Rozprawa doktorska*, (Uniwersytet Śląski, Katowice, 2012).
- [70] V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky, *Meas. Sci. Technol.* **18** (2007) 1533.
- [71] Z. Kukula, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, H. Duda, S. Pawlus, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, T. Mydlarz, 2012, *Philos. Mag.* **92** (2012) 4167.
- [72] P.C. Joshi, S.O. Ryu, S. Tirumala, S.B. Desu, *MRS Proceedings* **493** (1997) 215.
- [73] Z. Kukula, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, S. Pawlus, H. Duda, T. Mydlarz, *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 86.

- [74] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, S. Mazur, Z. Kukuła, S. Pawlus, T. Mydlarz, J. Krok-Kowalski, *Solid State Phenomena* **194** (2013) 104.
- [75] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek and J. Krok-Kowalski, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (2011) 891.
- [76] S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. McHenry, N.T. Nuhfer, S.W. Stanley, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 16845.
- [77] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, *Physica B* **404** (2009) 2213.
- [78] T. Groń, E. Tomaszewicz, P. Urbanowicz, H. Duda, T. Mydlarz, *Acta Phys. Pol. A* **119** (2011) 708.
- [79]] S. Mazur, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, T. Mydlarz, *Solid State Phenomena* **194** (2013) 112.
- [80] E. Tomaszewicz (informacja prywatna): gęstość wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$) zmierzona przy pomocy ultrapiķnometru (model Ultrapyc 1200e, USA) wynosiła odpowiednio 7,79; 8,03; 8,26; 8,38 i 8,56 g/cm^3 .
- [81] H. Fuks, S.M. Kaczmarek, G. Leniec, L. Macalik, B. Macalik, J. Hanuza, *Opt. Mater.* **402** (2010) 1560.

9. Spis rysunków i tabel.

- Rys. 1. Zależność odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi$ w funkcji temperatury T dla różnych uporządkowań magnetycznych [30].
- Rys. 2. Podział substancji magnetycznych w zależności od zachowania się w polu magnetycznym.
- Rys. 3. Odwrotność podatności $1/\chi$ jako funkcja temperatury T dla spinu $3/2$ w polu magnetycznym 30 kOe. Na rysunku zaznaczone są obszary nasycenia, Curie i Van Vlecka [30].
- Rys. 4. Podatność magnetyczna dla substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych zależnych (linia ciągła) i niezależnych (linie przerywane) od temperatury [32].
- Rys. 5. Wykres namagnesowania M funkcji H/T soli paramagnetycznych zawierających trójwartościowe jony chromu, żelaza i gadolinu o całkowitym spinie wynoszącym odpowiednio $3/2$, $5/2$ i $7/2$. Linia ciągła jest funkcją Brillouina [33].
- Rys. 6. Spolaryzowany dielektryk w kondensatorze [35].
- Rys. 7. Mechanizm elektronowej polaryzacji dielektryka [36].
- Rys. 8. Mechanizm orientacyjnej polaryzacji dielektryka [35].
- Rys. 9. ϵ' i ϵ'' w funkcji częstotliwości w typowym dielektryku z zaznaczeniem mechanizmów polaryzacji.
MW – mikrofałe, IR – podczerwień, V – zakres widzialny, UV - ultrafiolet [37].
- Rys. 10. Obraz struktury związku $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ z rodziny wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [55, 56].
- Rys. 11. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego i termopary [65].
- Rys. 12. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe [65].
- Rys. 13. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe z pokrywą [65].
- Rys. 14. Stanowisko pomiarowe niskotemperaturowe [65].
- Rys. 15. Układ próżniowy, dewary helowy i azotowy [65].
- Rys. 16. Schemat blokowy do pomiaru stałej dielektrycznej.
- Rys. 17. Uchwyt próbki: a) schemat, b) końcówka uchwytu, c) uchwyt wraz z oprzyrządowaniem.
- Rys. 18. Widok ogólny szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego BDS 80 NOVOCONTROL (dzięki uprzejmości S. Pawlusa).
- Rys. 19. Profil nabiegunków i orientacja położenia próbki w płaszczyźnie xz wyrażona w centymetrach i calach [67].
- Rys. 20. Wartości $\text{grad}H$ i iloczynu $H\text{grad}H$ w funkcji pola magnetycznego H w miejscu położenia próbki (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).
- Rys. 21. Wartości iloczynu $H\text{grad}H$ i $(H\text{grad}H)_{\text{Cu}}$ w funkcji natężenia prądu I płynącego w uzwojeniach elektromagnesu dla miedzianego pojemnika (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).
- Rys. 22. Widok ogólny wagi Cahana i elektromagnesu (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).
- Rys. 23. Schemat blokowy magnetometru wibracyjnego z silnikiem krokowym [70].
- Rys. 24. Izoterma namagnesowania monokryształu niobu ilustrująca czułość magnetometru [70].
- Rys. 25. Głowica magnetometru wibracyjnego [70].
- Rys. 26. Spektrometr Bruker EleXsys E500 EPR z falą ciągłą do badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego [69].

- Rys. 27. Zależność oporności elektrycznej właściwej ρ w funkcji temperatury T w wolframianach $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) [71].
- Rys. 28. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianach $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) [71].
- Rys. 29. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].
- Rys. 30. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].
- Rys. 31. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 353 K [71].
- Rys. 32. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 353 K [71].
- Rys. 33. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].
- Rys. 34. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [71].
- Rys. 35. Zależność oporności elektrycznej właściwej ρ w funkcji temperatury T w wolframianach $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) [73].
- Rys. 36. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianach $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) [73].
- Rys. 37. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].
- Rys. 38. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].
- Rys. 39. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].
- Rys. 40. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [73].
- Rys. 41. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury oraz termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianie $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [74].
- Rys. 42. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury oraz termosiły S w funkcji temperatury T w wolframianie $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [74].
- Rys. 43. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [74].
- Rys. 44. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323$ i 373 K [74].
- Rys. 45. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323, 353$ i 373 K [74].
- Rys. 46. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w wolframianie $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w temperaturze $T = 173, 193, 223, 273, 323, 353$ i 373 K [74].

- Rys. 47. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 600$ Oe [71]
- Rys. 48. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 800$ Oe [71].
- Rys. 49. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 600$ Oe [71].
- Rys. 50. Namagnesowanie M w funkcji indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze: 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [71].
- Rys. 51. Namagnesowanie M w funkcji indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze: 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [71].
- Rys. 52. Namagnesowanie M w funkcji indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze: 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [71].
- Rys. 53. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$).
- Rys. 54. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$ i $1/\chi(T)$ dla $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 2$ kOe Nieliniowa zależność $1/\chi(T)$ wskazuje na brak obszaru Curie-Weissa [73].
- Rys. 55. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].
- Rys. 56. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$ i $1/\chi(T)$ dla $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 1.2$ kOe Nieliniowa zależność $1/\chi(T)$ wskazuje na brak obszaru Curie-Weissa [73].
- Rys. 57. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].
- Rys. 58. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdTb}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].
- Rys. 59. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdDy}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].
- Rys. 60. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].
- Rys. 61. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [73].
- Rys. 62. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdY}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 5.3 K [73].
- Rys. 63. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [73].
- Rys. 64. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [73].
- Rys. 65. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40 i 60 K [73].

- Rys. 66. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40 i 60 K [73].
- Rys. 67. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdTb}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 i 100 K [73].
- Rys. 68. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdDy}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40, 60 i 80 K [73].
- Rys. 69. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40, 60 i 80 K [73].
- Rys. 70. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{CdEr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 4,2, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 i 100 K [73].
- Rys. 71. Namagnesowanie M w funkcji temperatury T dla $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd-Er}$) w polu magnetycznym $H = 10$ i 20 kOe [73].
- Rys. 72. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$).
- Rys. 73. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w stałym polu magnetycznym $H = 900$ Oe [79].
- Rys. 74. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w stałym polu magnetycznym $H = 800$ Oe [79].
- Rys. 75. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$ i $1/\chi(T)$ dla $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zmierzona w stałym polu magnetycznym odpowiednio $H = 1,6$ kOe oraz $1,2$ kOe [79].
- Rys. 76. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $1/(\chi-\chi_0)(T)$ i $(T-\theta)/C_\sigma$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w stałym polu magnetycznym $H = 300$ Oe [79].
- Rys. 77. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ dla $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w temperaturze 4,2 K [79].
- Rys. 78. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [79].
- Rys. 79. Namagnesowanie M w funkcji temperatury T dla $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w polu magnetycznym $\mu_0 H = 1$ T [79].
- Rys. 80. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w temperaturze 4,2, 10, 20, 30, 40 i 60 K [79].
- Rys. 81. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$).
- Rys. 82. Podatność magnetyczna w funkcji temperatury: $\chi(T)$ i $1/\chi(T)$ dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ zmierzona w stałym polu magnetycznym $H = 1,2$ kOe [74].
- Rys. 83. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ dla $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ w temperaturze 4,2 K [74].
- Rys. 84. Przenikalność magnetyczna względna μ_r w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$.
- Rys. 85. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturze 110 K [71].

Rys. 86. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 110, 127, 146, 160, 200, 230 i 260 K [71].

Rys. 87. Podatność EPR DI oraz szerokość linii EPR ΔB w funkcji temperatury T dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie Orbacha: $\Delta B = \Delta B_0 + Ae^{-W/kT}$, gdzie A jest parametrem doświadczalnym, W jest różnicą energii pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym oraz k jest stałą Boltzmanna [71].

Rys. 88. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 3,28, 7,9, 24,5, 32,7, 40, 71 i 248 K [71].

Rys. 89. Podatność EPR DI oraz szerokość linii EPR ΔB w funkcji temperatury T dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [71].

Rys. 90. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}$). Linia ciągła $B_f(x)$ jest funkcją Brillouina, gdzie $x = g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$ [73].

Rys. 91. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę $M(H/T)$ dla $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Linia ciągła $B_f(x)$ jest funkcją Brillouina, gdzie $x = g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$.

Tabela 1. Efektywne liczby magnetonów Bohra p_{eff} dla jonów ziem rzadkich i wybranych jonów metali przejściowych [32-34].

Tabela 2. Elektryczne i magnetyczne parametry wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$): C_σ jest stałą Curie, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym, θ jest temperaturą Curie-Weissa, χ_0 jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury, ρ jest opornością elektryczną właściwą w 300 K, S jest współczynnikiem Seebecka w 300 K i ε_r jest względną przenikalnością elektryczną w 373 K dla częstotliwości $\nu = 0.1$ Hz [71].

Tabela 3. Elektryczne i magnetyczne parametry wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$): C_σ jest stałą Curie, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym, θ jest temperaturą Curie-Weissa, χ_0 jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury, M jest namagnesowaniem w 4.2 K i w 14 T, ρ jest opornością elektryczną właściwą w 300 K, S jest współczynnikiem Seebecka w 300 K [73].

Tabela 4. Parametry magnetyczne wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$): C_σ jest stałą Curie, μ_{eff} jest magnetycznym momentem efektywnym, θ jest temperaturą Curie-Weissa, χ_0 jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury, M jest namagnesowaniem w 4.2 K i w 14 T [79].

Tabela 5. Parametry funkcji Brillouina dla związków $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}$) i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. J jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu RE^{3+} [33], g jest czynnikiem Landégo swobodnego jonu RE^{3+} , M_0 jest namagnesowaniem dla największej wartości H/T , g_{fit} jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i R^2 jest współczynnikiem zbieżności [73].

10. Dorobek naukowy autora.

a) Publikacje.

1. W. Senczenko, Z. Kukuła, Z. Drzazga, A. Sieroń, *Phisica Medica European Journal of Medical Phisics* **20** (2004) 58-60.
"The measurment of the laser radiation distribution in bladde model during photodynamic therapy"
2. L. Tomawski, Z. Kukuła, *Electronics World* **112**(2006) 26-32
„Resonant Frequency Division”.
3. Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, H. Duda, S. Pawlus, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, T. Mydlarz, *Philosophical Magazine* **92** (2012) 4167-4181.
"Dielectric and magnetic permittivities of three new ceramic tungstates $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$)”.
4. T. Groń, E. Filipek, G. Dąbrowska, H. Duda, S. Mazur, Z. Kukuła, S. Pawlus, *Acta Physica Polonica A* **122** (2012) 1105-1107.
"Semiconducting properties of Cu_5SbO_6 ”.
5. Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, S. Pawlus, H. Duda, T. Mydlarz, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74** (2013) 86-93.
"Electrical and magnetic properties of $CdRE_2W_2O_{10}$ tungstates ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$)”.
6. P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, S. Mazur, Z. Kukuła, S. Pawlus, T. Mydlarz, J. Krok-Kowalski, *Solid State Phenomena* **194** (2013) 104-107.
"Electrical and magnetic properties of $CuEu_2W_2O_{10}$ and $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ ”.
7. S. Mazur, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, T. Mydlarz, *Solid State Phenomena* **194** (2013) 112-115.
"Paramagnetic behaviour in $RE_2W_2O_9$ tungstates”.

b) Komunikaty na konferencjach krajowych i zagranicznych.

1. Z. Kukuła R. Starczewski, P. Żórawik, *I Krajowa Konferencja Elektroniki 2002*, Kołobrzeg Tom 1, str. 199-203
„Generator przebiegów wolno narastających z wykorzystaniem konweyora prądowego CCII+”

2. T. Groń, E. Filipek, Z. Kukuła, A. Krajewski, K. Krajewski, H. Duda, *Materials Week 2002- Proceedings*, Munich, Germany, M – 452, <http://webdb.dgm.de>. Ed. Werkstoffwoche-Partnerschaft GbR, (Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 2003), ISBN 3-88355-314-X, CD 452pdf, p.1-4.
"Electrical properties of the V-Sb-O system".
3. H. Duda, I. Jendrzewska, T. Groń, J. Warczewski, J. Krok-Kowalski Z. Kukuła, *2nd International Conference on Physics of Electronic Materials Phyem'05*, May 24-27, 2005, Kaluga, Russia. Vol.1 tom 2 p.193-194
"Transport phenomena in the $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ p-type spinel semiconductors"
4. L. Tomawski, Z. Kukuła, *XXIX International Conference of International Microelectronics and Packaging Society* 2005, ISBN 83-917701-2-5 p167-170
"A digital commutated chaos oscillator"
5. P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, *40th "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Krynica-Zdrój, Poland, June 25th – July 1st, 2011, MoP31, p.69.
"Residual Paramagnetism at High-Temperature Semiconductors $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ and $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ".
6. Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, T. Groń, S. Mazur, T. Mydlarz, J. Krok-Kowalski, H. Duda, *10th International Conference on Materials Chemistry (MC10)*, 4 – 7 July 2011, Manchester, UK, Book of Abstracts, CS_P03.
"Paramagnetic and superparamagnetic-like behaviour in $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (where RE = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er)".
7. T. Groń, E. Tomaszewicz, Z. Kukuła, S. Mazur, H. Duda, T. Mydlarz, J. Krok-Kowalski, *10th International Conference on Materials Chemistry (MC10)*, 4 – 7 July 2011, Manchester, UK, Book of Abstracts, CS_P04.
"Influence of 3-d transition-metal ion on the magnetic order in $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (M = Mn, Co, Cd)".
8. S. Mazur, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, T. Mydlarz, *18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE-2012)*, March 1 to April 5, 2012, Lisbon, Portugal, WED_24, p.211.
"Superparamagnetic-like behaviour in $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ tungstates (RE = Pr, Nd, Sm – Gd)".
9. T. Groń, E. Filipek, G. Dąbrowska, H. Duda, S. Mazur, Z. Kukuła, S. Pawlus, *41st "Jaszowiec" 2012 International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Krynica-Zdrój, Poland, June 8th – 15th, 2012, WeP50, p.222.
"Semiconducting properties of Cu_5SbO_6 ".

11. Summary.

Dielectric and magnetic permittivities of the tungstates containing cadmium, cobalt, manganese, copper and rare earth metals

Electrical resistivity, dielectric constant, thermoelectric power, magnetic susceptibility, magnetization, and electron paramagnetic resonance measurements carried out on $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$), $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$), $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Nd, Sm-Gd$), $CuEu_2W_2O_{10}$ and $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ compounds revealed an insulating state and both a weak hole and electron conduction as well as a paramagnetic state above 4.2 K for all compounds under study. Only for $MnPr_2W_2O_{10}$ a ferrimagnetic order below the Curie temperature $T_C = 45$ K was observed. The tungstates containing Y, Sm and Eu elements showed a weak response to the magnetic field characteristic for the multiplet widths comparable to the thermal energy.

The broadband dielectric spectroscopy measurements revealed anomaly large value of the relative permittivity ($\epsilon_r=884$) for $MnPr_2W_2O_{10}$, the smaller one ($\epsilon_r=156$) for $CoPr_2W_2O_{10}$ and the smallest one ($\epsilon_r=22$) for $CdPr_2W_2O_{10}$ at low frequency ($\nu=0.1$ Hz) and above room temperature in the insulating and paramagnetic state. Below 273 K the relative permittivity ($\epsilon_r \sim 24$) does not depend significantly on frequency. For all $CdRE_2W_2O_{10}$ tungstates ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$) a relatively low dielectric permittivity ($\epsilon_r \sim 15$) was also found. In case of $CuEu_2W_2O_{10}$ $\epsilon_r \sim 29$ and for $Cu_3Eu_2W_4O_{18}$ $\epsilon_r \sim 217$ were measured. The main conclusion is that only these ions which have the unscreened electrons on the unfilled shells are responsible for the colossal dielectric effect.

All the tungstates under study show the values of the magnetic permittivity $\mu_r \leq 1.023$, characteristic for the paramagnets. Some of them like as $Gd_2W_2O_9$, $CdNd_2W_2O_{10}$ and $CdGd_2W_2O_{10}$ showed the superparamagnetic-like behaviour connected with the weak spin-orbit coupling.